

5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein limitierender Faktor bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist die Dicke der Proben. Für die Aufklärung der Mikrostruktur der sprühgetrockneten Proben stellt sich das Problem des großen Durchmessers der relativ festen kugeligen Partikel, die sich auch mittels Mörsern nur schwer bis gar nicht zerbrechen lassen. Der Elektronenstrahl mit maximal 300 kV Beschleunigungsspannung liefert schon bei den kleinsten Kugelfractionen kein gutes Bild, die größeren werden von den Elektronen nicht mehr durchdrungen. Außerdem heizen sich die Kugeln infolge der Elektronenbestrahlung auf und geben diese Energie nur unzureichend an die Probenträger weiter. Oft wandeln sich komplette Partikel aufgrund dieser Überhitzung schlagartig in stabilere Kristallite um oder verändern sich zumindest so weit, dass sie nicht mehr als repräsentativ für die Probe gelten können. Bei vorsichtiger Wahl der Blenden ist es allerdings möglich, an den Randbereichen der Kugeln die äußersten Oberflächenlagen in Hochauflösung abzubilden. Weiterhin ist es erst kürzlich gelungen, die Proben mit Harz einzubetten und die Ultradünnschnitte dieser eingebetteten Proben für die TEM-Untersuchungen zu verwenden. Diese Proben haben gleichzeitig durch die umschließende Harz-Matrix die Möglichkeit, die durch den Elektronenstrahl aufgenommene Wärme besser zu dissipieren. Sie sind folglich im Elektronenstrahl deutlich stabiler.

Aufgrund der späten Erfolge mit der Methode der Einbettung und des relativ großen Arbeitsaufwandes konnten keine weiteren Untersuchungen mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die mit Methanol dispergierten und auf Kohlenstofffilm getropften Proben.

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich der kristalline Aufbau der Proben untersuchen. Zwar bestehen alle sprühgetrockneten Katalysatoren aus kugelförmigen Teilchen, es gibt aber mehr oder weniger große Abweichungen von einer ideal kugeligen Morphologie. In Abb. 43 links (V100_S), rechts (Mo100_S) und in Abb. 44 (W100_S) sind Übersichtsaufnahmen über jeweils eine Gruppe von dicht beieinander liegenden Teilchen gezeigt. Bei der Wolframoxid-Probe fällt auf, dass die Kugeloberflächen glatter sind als bei den Proben aus Vanadiumoxid und Molybdänoxid. Bei V100_S und Mo100_S sind sehr zerklüftete Kugeloberflächen zu erkennen. Die durchstrahlbaren kleineren Partikel zeigen ein stark inhomogenes Kugelinnes.

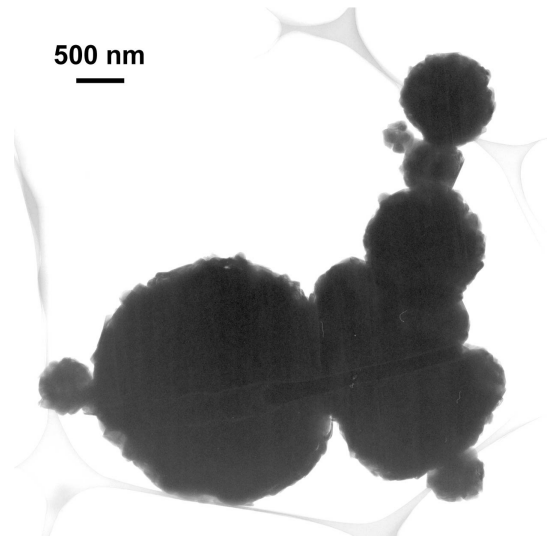
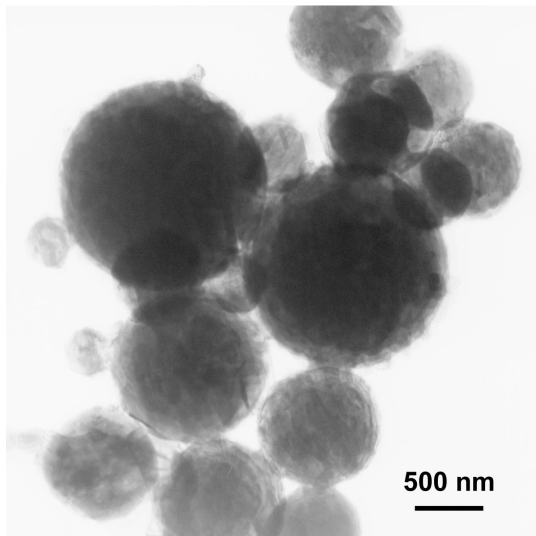


Abb. 43 links: Probe V100_S, Gruppe von Partikeln;
rechts: Probe Mo100_S, Gruppe von Partikeln.

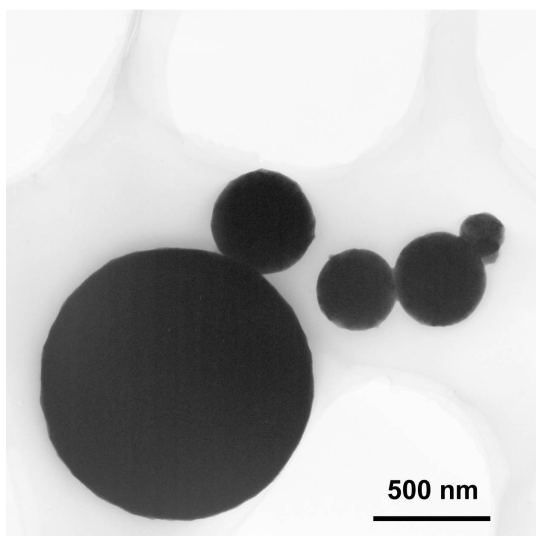


Abb. 44 Probe W100_S, Gruppe von Partikeln.

Bei den Mischoxidproben der beiden Katalysatorreihen sind insgesamt ebenfalls relativ glatte Kugeloberflächen zu beobachten. Ein Beispiel ist die Probe Mo70W30_S in Abb. 45 links. Gut erkennbar ist die besonders glatte Oberfläche der Probenteilchen. An der rechten Seite ist die Ausbildung eines Sinterhalses zum Nachbarpartikel zu sehen. Die gut durchstrahlbaren Randbereiche zeigen eine gut ausgebildete Kristallinität, was in der hochaufgelösten und Fourier-gefilterten Darstellung eines anderen Teilchens dieser Probe sichtbar wird (Abb. 45

rechts). In den transluzenten Randbereichen sind größere Bereiche mit geordneten Gitterebenen erkennbar.

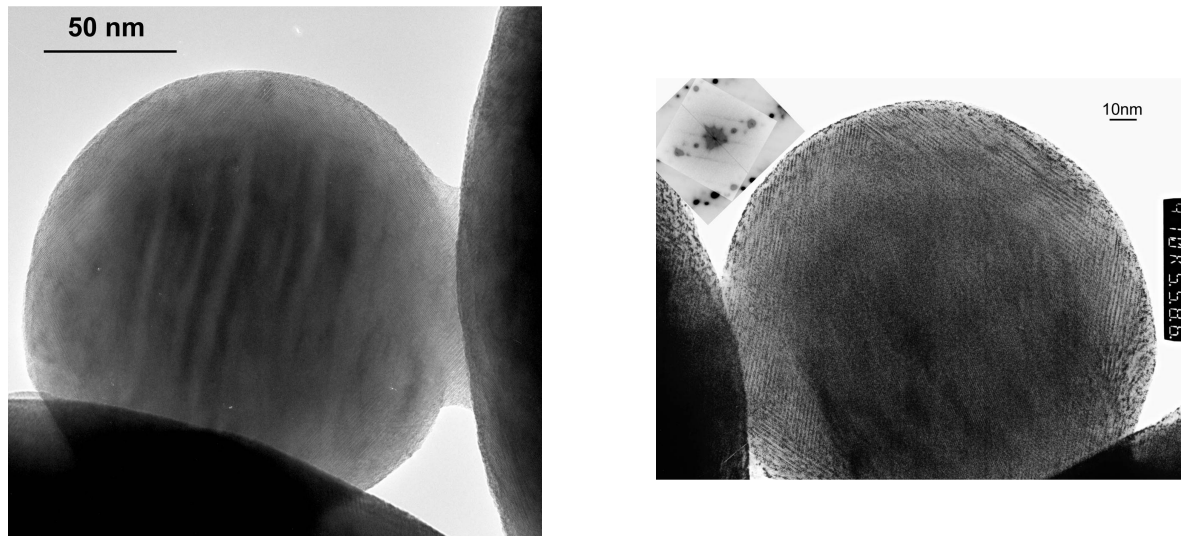


Abb. 45 links: Probe Mo70W30_S, Hochauflösung, Sinterhals zu nächstem Teilchen;
rechts: Probe Mo70W30_S, Hochauflösung, Fourier-gefiltert.

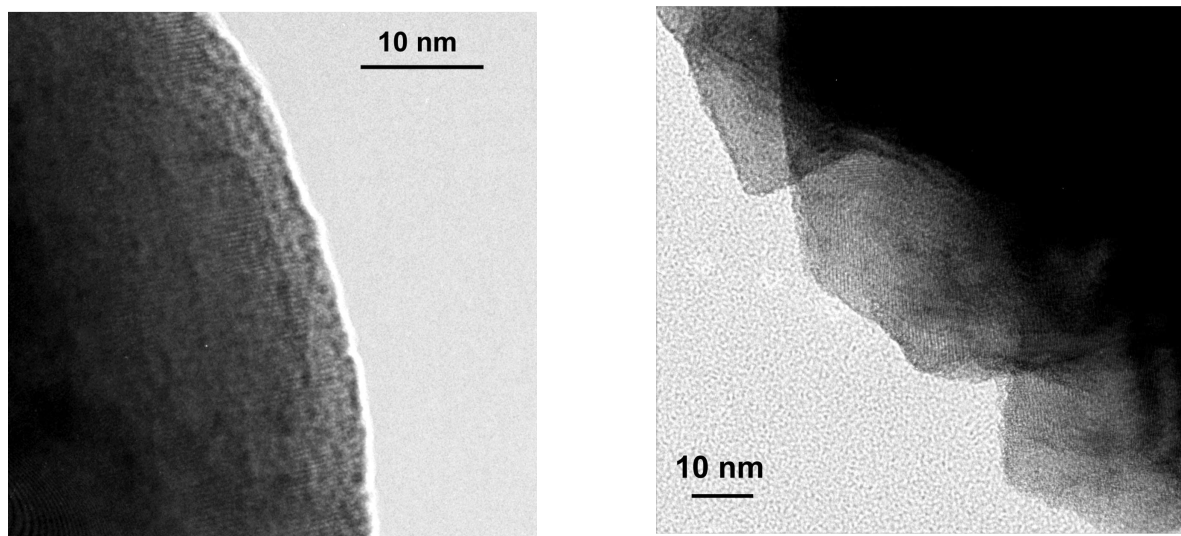


Abb. 46 links: Probe Mo50W50_S, Hochauflösung;
rechts: Probe Mo50W50_K, Hochauflösung.

Auch in Probe Mo50W50_S (Abb. 46 links) und in der kristallisierten Variante Mo50W50_K (Abb. 46 rechts) sind die Netzebenen zu erkennen. Die Größe der geordneten kristallinen Bereiche liegt in beiden Proben etwa im Bereich zwischen 10 und 50 nm. Diese Angabe beruht allerdings nur auf der Betrachtung der äußeren Randbereiche, wobei Volumenanteile

an stark fehlgeordneten Phasen zwischen den kristallinen Bereichen ebenso wie das gesamte Kugellinnere nicht berücksichtigt werden können.

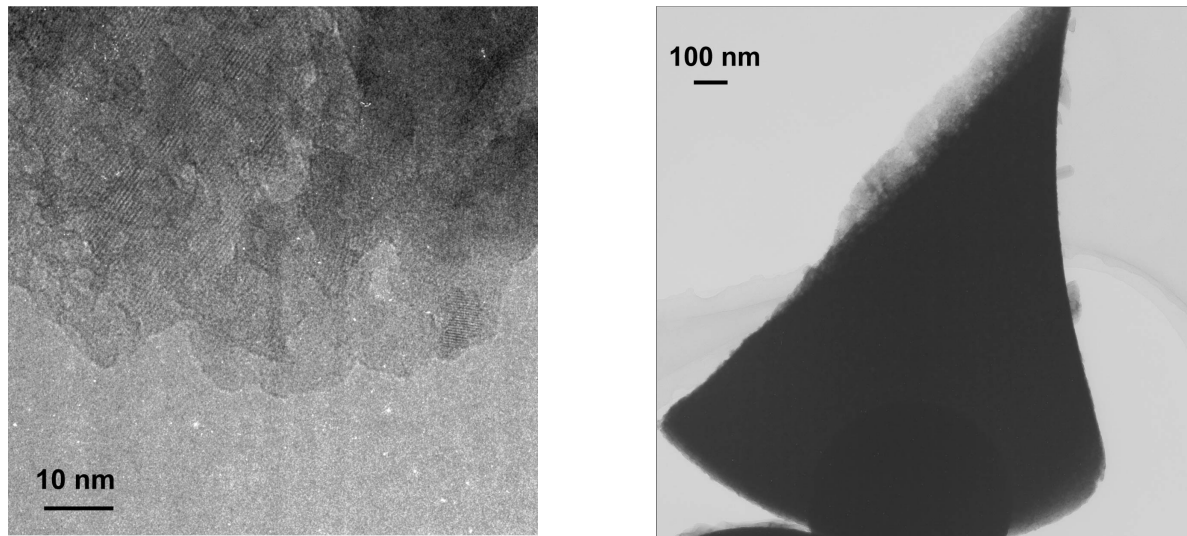


Abb. 47 links: Probe V50W50_K, Hochauflösung;
rechts: Probe V50W50_S, Schalenstück einer zerbrochenen Hohlkugel.

Auch die Probe V50W50_K (Abb. 47 links) zeigt geordnete kristalline Bereiche in derselben Größenordnung wie in der Probe Mo50W50_K. Bei der sprühgetrockneten Variante V50W50_S finden sich wiederum glatte Hohlkugeln. Bei dieser Probe wurde während der Probenvorbereitung versucht, mittels intensiverem Mörsern einige der Kugeln zu zerbrechen. In den TEM-Aufnahmen lassen sich daraufhin ein größerer Anteil an Schalenfragmenten von zerbrochenen, ehemals sehr großen Hohlkugeln beobachten (Abb. 47 rechts). Es lässt sich daraus allerdings nicht folgern, dass alle Kugeln hohl seien, da der weitaus größte Teil der Kugeln nicht zerstört ist, und massive oder dickwandige Kugeln eine viel höhere mechanische Stabilität besitzen. Offenbar sind nur sehr große und hohle Kugeln zerbrochen. Diese Bruchstücke lassen sich relativ gut mittels TEM untersuchen, da sich hier größere für den Elektronenstrahl durchlässige Bereiche finden.

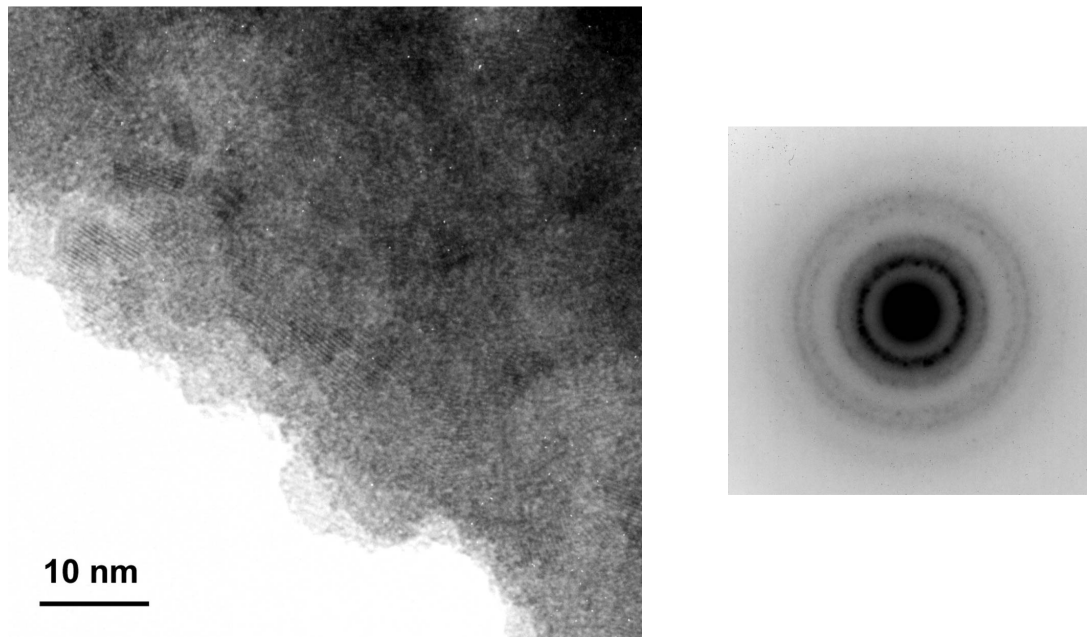


Abb. 48 links: Probe V50W50_S, Hochauflösung;
rechts: Beugungsbild.

In Abb. 48 ist der Randbereich eines solchen Bruchstücks in Hochauflösung abgebildet. Es sind viele willkürlich orientierte kristalline Bereiche erkennbar, deren Abmessungen unterhalb 10 nm liegen. Die Bereiche dazwischen sind stark fehlgeordnet oder amorph. Das Beugungsbild zeigt konzentrische Ringe mit definierten Radien, was auf Nanokristallinität schließen lässt. Im vom Elektronenstrahl durchstrahlten Volumen tragen sehr viele kleine Kristallite mit zufälliger Orientierung, jedoch relativ geregelten Gitterabständen, zu den Bragg-Reflexen an definierten Netzebenen und in alle Raumrichtungen bei, analog zur Röntgenpulverdiffraktometrie.

In den folgenden Abbildungen wird dargestellt, wie sich die Kristallinität und die Morphologie der Probe V30W70_S verändert hat, nachdem sie als Katalysator in der TPReaktion eingesetzt wurde. Abb. 49 zeigt zunächst die Aufnahme des Randbereiches eines kleinen Kugelteilchens der Probe V30W70_S „as prepared“, sowie links oben die Übersichtsaufnahme der Partikelgruppe und rechts unten das Beugungsbild eines Teils des Partikels.

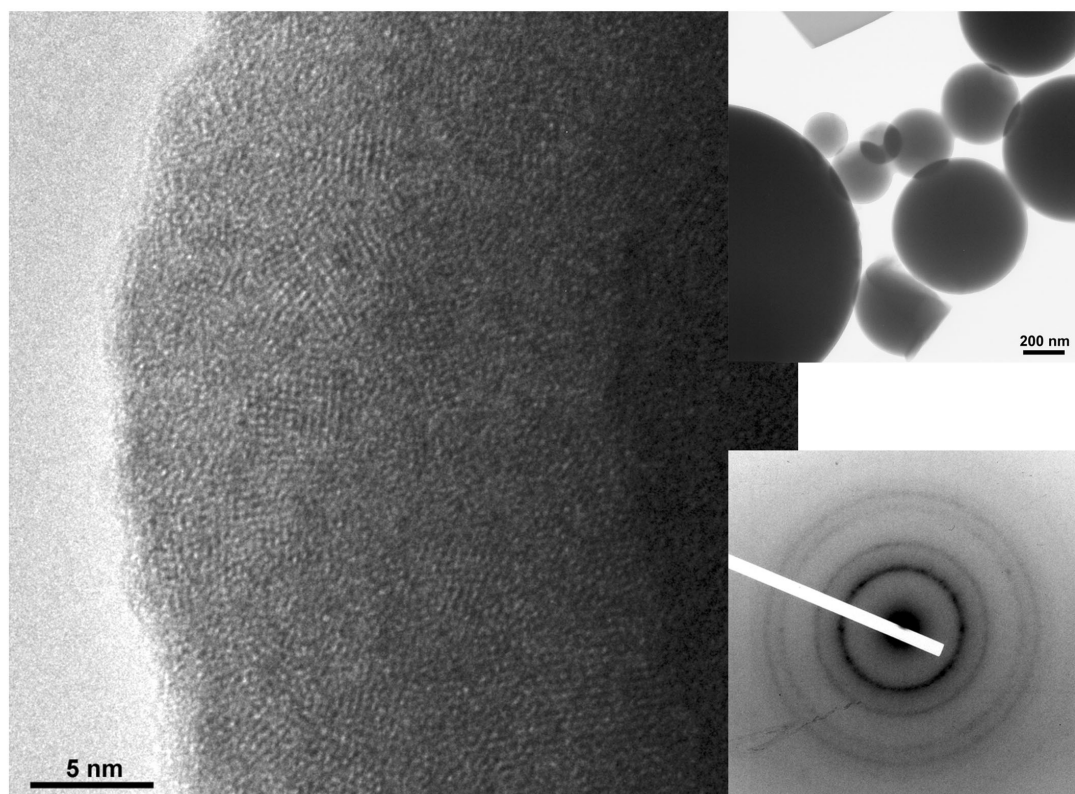


Abb. 49 Probe V30W70_S, Hochauflösung mit Übersichtsaufnahme und Beugungsbild.

Auch hier sind die kleinen kristallinen Bereiche erkennbar, die mit Durchmessern von bis zu 5 nm geordnet vorliegen und voneinander durch fehlgeordnete oder amorphe Zwischenbereiche getrennt sind. Das Beugungsbild belegt die Nanokristallinität.

Aus den XRD-Untersuchungen ist bekannt, dass sich die röntgenamorphen Katalysatoren der Reihe V-W-O strukturell verändern, nachdem sie einen Zyklus der TPReaktionsmessungen durchlaufen haben. Die Untersuchung der Ausbauprobe V30W70_S_TPReakt, die im letzten Zyklus der TPReaktion eine deutlich verbesserte Leistungsfähigkeit und eine deutliche Verschmälerung der Reflexe im Diffraktogramm gezeigt hat, ist in Abb. 50 dargestellt.

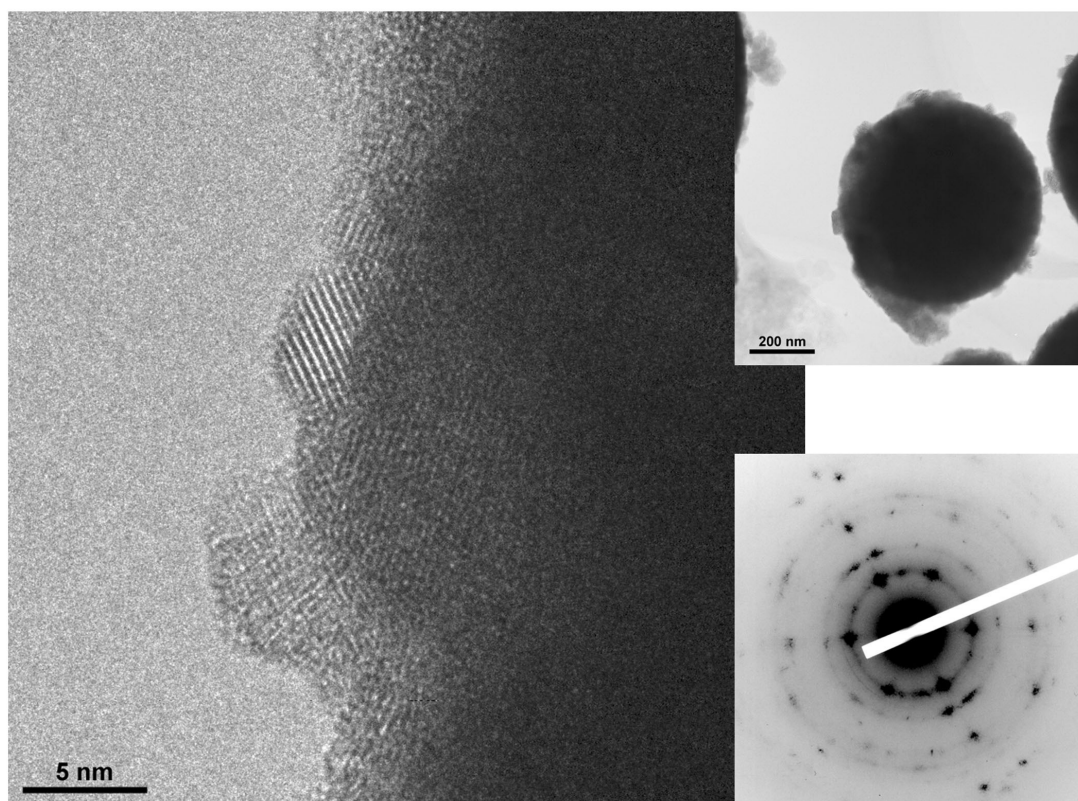


Abb. 50 Probe V30W70_S_TPREakt, Hochauflösung mit Übersichtsaufnahme und Beugungsbild.

Die Morphologie der Partikel nach der TPREaktion hat sich verändert. Auf den vormals glatten Oberflächen tauchen deutlich sichtbare kristalline Auswüchse auf. Anhand der Hochauflösung ist erkennbar, dass die kristallinen Bereiche gewachsen sind. Die fehlgeordneten oder amorphen Zwischenbereiche sind dagegen geschrumpft. Das Beugungsbild zeigt die Abnahme der Orientierungen innerhalb des untersuchten Volumens, wobei die kristalline Struktur offenbar erhalten bleibt, da die Lage der Beugungsringe sich nicht verändert. Hier liegt ein Fall von Kornvergrößerung vor, der offensichtlich unter den Bedingungen der TPREaktion ermöglicht wurde. Dies wird durch die XRD-Untersuchung gestützt, wo eine Verkleinerung der Halbwertsbreite der Reflexe beobachtet wurde (siehe Kapitel 5.2.4). Weiterhin sind die abgebildeten Kristallite katalytisch aktiv und selektiv, was die Analyse der TPREaktions-Messungen gezeigt hat.

5.5 Simultane Thermische Analyse

Die Simultane Thermische Analyse (STA) beinhaltet die gleichzeitige Durchführung von Thermogravimetrie (TGA) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

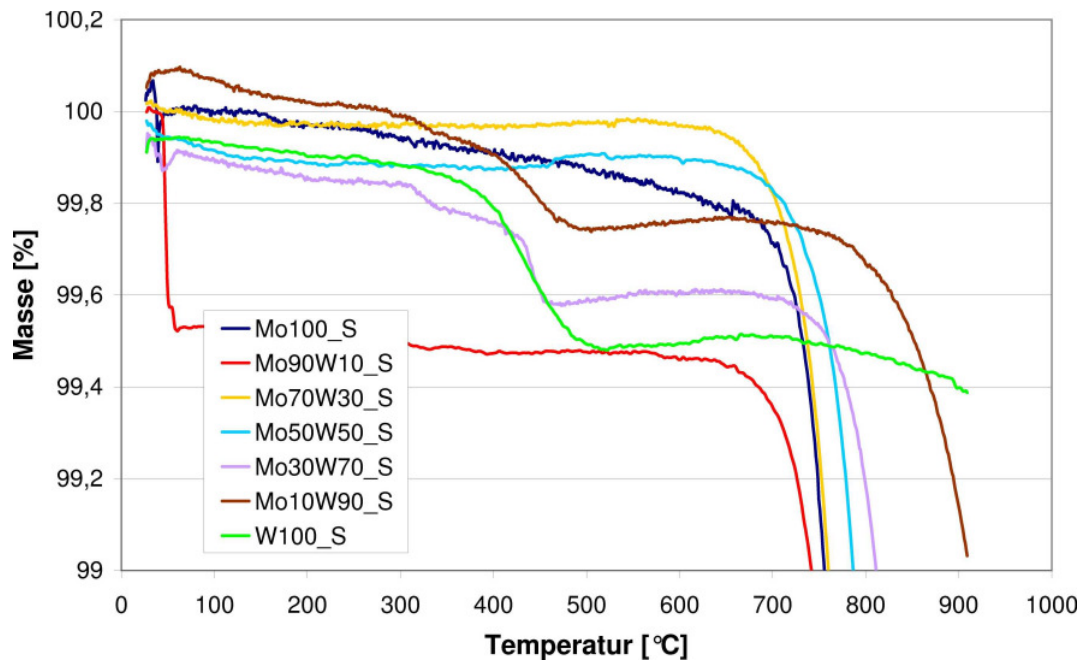


Abb. 51 TGA der Probenreihe Mo-W-O.

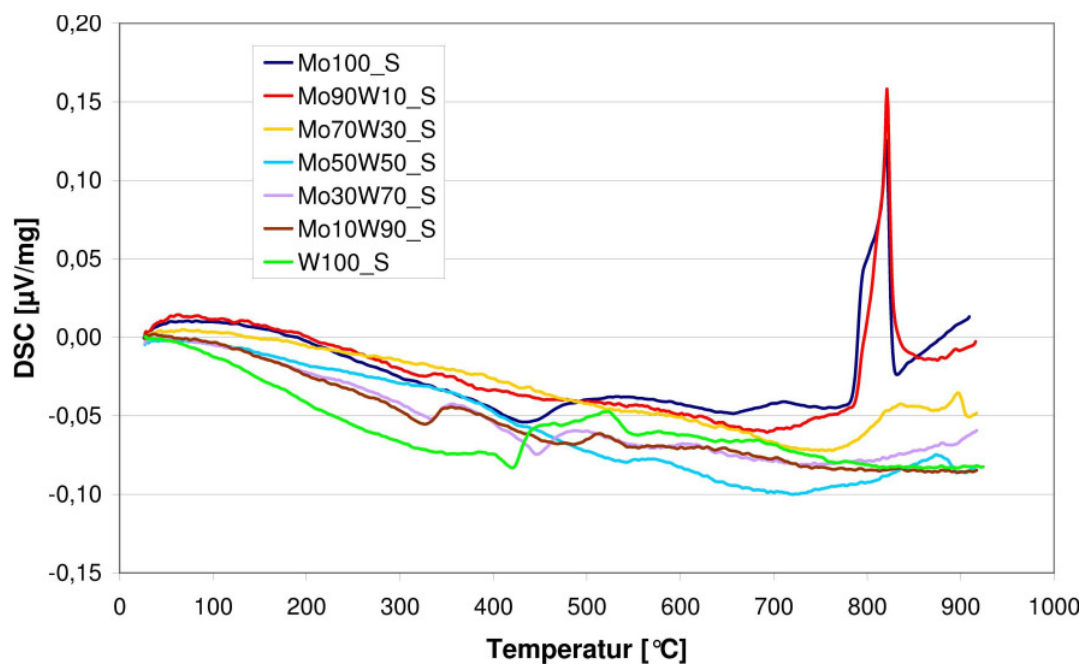


Abb. 52 DSC der Probenreihe Mo-W-O.

In Abb. 51 sind die TGA-Kurven der Probenreihe Mo-W-O dargestellt mit der Auftragung der Massen in Prozent der jeweiligen Probeneinwaage über die Temperatur in °C. Abb. 52 zeigt die DSC-Kurven für diese Probenreihe in der Auftragung $\mu\text{V}/\text{mg}$ über °C.

Es lassen sich für die Katalysatoren der Reihe Mo-W-O mehrere Effekte beobachten. Bei Temperaturen zwischen 670 °C und 770 °C setzt ein starker Masseverlust bei allen Proben außer W100_S ein (Abb. 51). Außerdem setzt dieser Masseverlust bei den wolframreichen Proben systematisch später ein als bei den molybdänreichen Proben. Die DSC-Kurven zeigen in diesem Temperaturbereich jedoch keine Auffälligkeit. Der Masseverlust ist auf die starke Sublimation von MoO_3 zurückzuführen, die durch den relativ hohen Dampfdruck dieser Verbindung schon bei Temperaturen deutlich unterhalb des theoretischen Schmelzpunktes von 795 °C einsetzt. Dabei ist die Verzögerung der Sublimation durch höhere Anteile von Wolfram in den Proben erkennbar. Der Schmelzpunkt von MoO_3 wiederum ist in den DSC-Kurven durch einen bei ca. 790 °C einsetzenden Peak mit einem Maximum bei ca. 820 °C erkennbar, der einen endothermen Prozess repräsentiert (Abb. 52). Dieses Aufschmelzen ist für die Proben mit hohem Anteil an MoO_3 , Mo100_S und Mo90W10_S, deutlich erkennbar. Schon bei der Probe Mo70W30_S ist das Signal stark geschrumpft, die anderen Proben zeigen in diesem Temperaturbereich keine Auffälligkeit mehr. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRD-Analyse. Das in Mo-W-Mischoxiden gebundene Molybdänoxid ist somit deutlich temperaturstabiler gegenüber dem Aufschmelzen, und etwas stabiler gegenüber der Sublimation. Reines Wolframoxid dagegen verliert auch bei hohen Temperaturen kaum an Masse.

Ein anderer Effekt ist bei Temperaturen zwischen 390 °C und 495 °C zu beobachten. Hier zeigen die wolframreichen Proben W100_S, Mo10W90_S und Mo30W70_S einen insgesamt relativ geringen Masseverlust, der mit höherem Wolframgehalt stärker ausfällt (Abb. 51). Da die betreffenden Metalloxide in diesem Temperaturbereich nicht flüchtig sind, ist der Masseverlust auf flüchtige Restkomponenten der Prekursoren zurückzuführen, die bei der Kalzinierung (max. 400 °C) nicht vollständig ausgetrieben wurden. Diese Restkomponenten sind Ammoniumionen und Kristallwasser. Offenbar ist bei Proben mit hohen Wolframgehalten die Kalzinierung unter den gewählten Prozessbedingungen unvollständig, und es verbleibt ein gewisser Anteil an Prekursoren. Dies betrifft auch die Experimente der TPReaktion, die maximal 480 °C erreichen und damit ebenfalls eine nachträgliche Kalzinierung der genannten Proben bewirken.

In Abb. 53 und 54 sind die entsprechenden TGA- und DSC-Kurven für die Probenreihe V-W-O dargestellt.

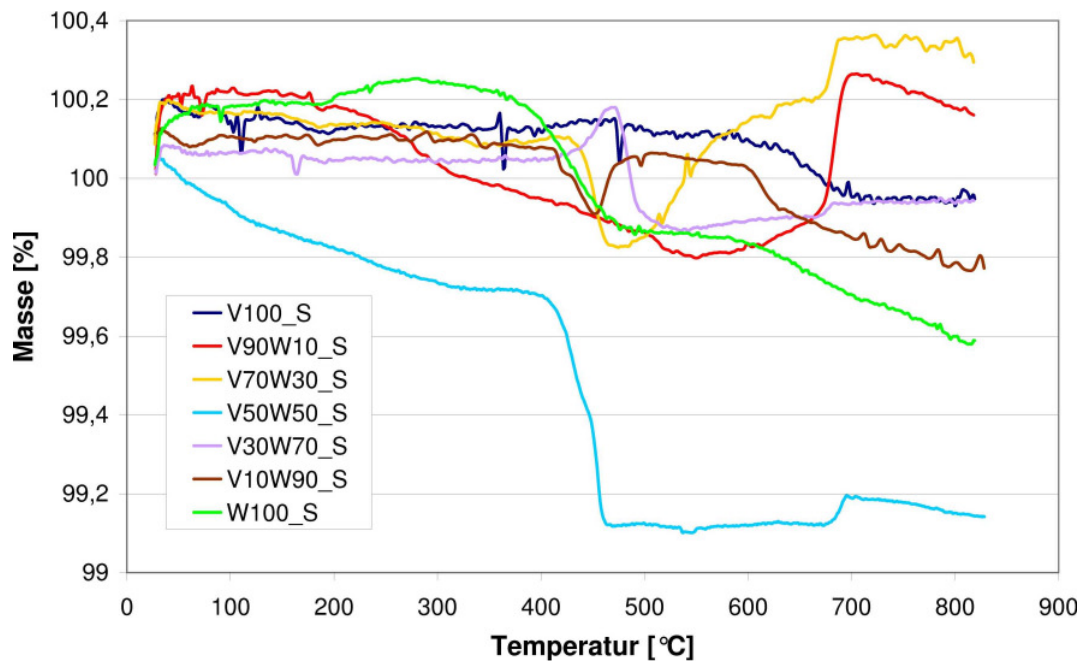


Abb. 53 TGA der Probenreihe V-W-O.

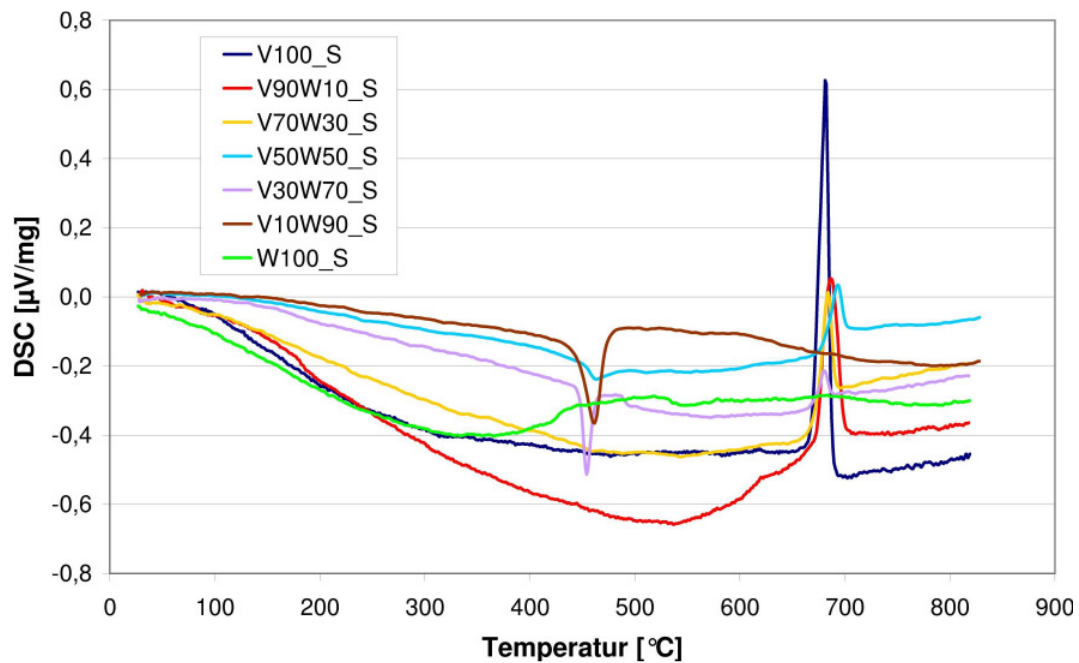


Abb. 54 DSC der Probenreihe V-W-O.

Der theoretische Schmelzpunkt von V_2O_5 liegt bei 690 °C. Zwischen 665 °C und 705 °C zeigen alle DSC-Kurven der Katalysatoren der Mischreihe V-W-O außer W100_S und

V10W90_S einen Peak, der auf das endotherme Schmelzen des V_2O_5 zurückzuführen ist (Abb. 54). Die Maxima liegen zwischen 681 °C und 693 °C und damit fast bei dem Theoriewert des Schmelzpunktes. Die Flächeninhalte der Peaks sind jeweils direkt abhängig vom Vanadiumgehalt in den Proben. Bei derselben Temperatur (670 °C bis 697 °C) zeigen die Proben V90W10_S, V70W30_S, V50W50_S und V30W70_S eine Zunahme der Masse (Abb. 53). Die Größe der Zunahme ist ebenfalls abhängig von dem Anteil an Vanadium in der Probe, je höher der Vanadiumgehalt, desto höher ist die Massezunahme. Allerdings zeigt die Probe bestehend aus reinem Vanadiumoxid, V100_S, keine Massezunahme. Daraus kann geschlossen werden, dass in der Probe V100_S das Vanadium fast ausschließlich in Form von V_2O_5 vorliegt, welches sich dann bei der theoretischen Schmelztemperatur verflüssigt. Bei den V-W-Mischoxidproben hingegen liegt das Vanadium wahrscheinlich zu einem gewissen Anteil in einer niedrigeren Oxidationsstufe vor, was auf die Wechselwirkung mit dem Wolframoxidgitter zurückzuführen ist [80]. Bei Erreichen der Schmelztemperatur nimmt das Vanadiumoxid beim Übergang in die Schmelze den fehlenden Sauerstoff aus der Luft auf, was den Massezuwachs der Proben erklärt. Bei der Probe V10W90_S ist jedoch weder Massezunahme noch Schmelzpeak erkennbar. Wenn das Vanadium im Oxid nicht reduziert vorläge, dann würde es als V_2O_5 bei 690 °C schmelzen. Folglich ist reduziertes Vanadium im Wolframoxid-Fremdgitter gelöst, entfernt sich jedoch nicht aus diesem bei Erreichen der Schmelztemperatur, da es sonst an der Oberfläche Sauerstoff aufnehmen und schmelzen würde.

Ein weiterer Effekt tritt bei Temperaturen zwischen 443 °C und 477 °C (Maximum etwa bei 460 °C) für die Proben V50W50_S, V30W70_S und V10W90_S auf. Hier ist ein DSC-Signal erkennbar, das einem exothermen Prozess entspricht (Abb. 54). Diese Proben bestehen laut der XRD-Analyse aus röntgenamorphen Phasen, die nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C einen höheren Kristallinitätsgrad aufweisen. Somit ist das DSC-Signal auf energetisch günstige Ordnungsprozesse zurückzuführen, die erst ab einer bestimmten Temperaturschwelle ausgelöst bzw. ermöglicht werden. Ebenfalls ist in diesem Temperaturfenster eine Schwankung der Masse bei allen Proben der Reihe außer V100_S und V90W10_S erkennbar (Abb. 53). Der uneinheitliche Charakter dieser Masseschwankung lässt allerdings keine eindeutige Schlussfolgerung zu. Bei den Proben W100_S und V50W50_S gibt es einen nachhaltigen Masseverlust, bei V70W30_S und V10W90_S wird der Masseverlust mit steigender Temperatur wieder vollständig ausgeglichen, bei der Probe V30W70_S nimmt die Masse sogar erst zu und fällt dann auf einen niedrigeren Wert ab. Analog zu dem bei manchen Proben der Reihe Mo-W-O beobachteten Masseverlust (siehe Abb. 51), ist auch die

Masseschwankung der Reihe V-W-O wahrscheinlich auf Effekte zurückzuführen, die mit dem Austreiben von Prekursorkomponenten zusammenhängen, die bei der Kalzinierung bei maximal 400 °C nicht vollständig aus den Proben entfernt wurden. Dies kann zu Masseverlusten durch das Ausgasen der flüchtigen Stoffe führen, aber auch zu Massezunahmen durch eine Sauerstoffaufnahme der eventuell nicht im höchsten Oxidationszustand zurückbleibenden Metalloxide. Das Ausgasen der Restkomponenten wird eventuell begünstigt durch die beobachteten kristallinen Ordnungsprozesse bei den V-W-O-Katalysatoren mit hohen Wolframgehalten.

5.6 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die sprühtrockneten Katalysatoren wurden jeweils „as prepared“ und nach der reduktiven Temperaturbehandlung mittels der Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR) untersucht. Die Messungen wurden im X-Band bei Raumlufttemperatur durchgeführt.

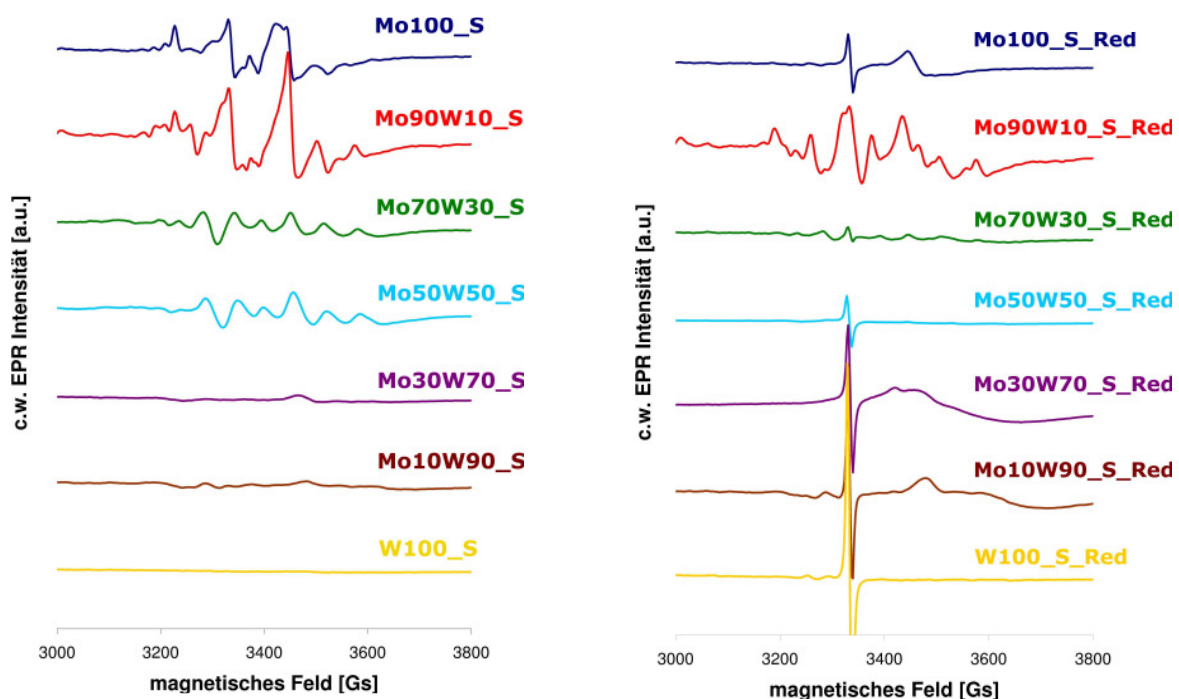


Abb. 55 links: EPR-Spektren der Reihe Mo-W-O „as prepared“;
rechts: EPR-Spektren der Reihe Mo-W-O reduziert.

In Abb. 55 sind die Spektren für die Reihe Mo-W-O dargestellt, links die Proben „as prepared“, rechts nach reduktiver Temperaturbehandlung. Die Spektren einer Graphik sind untereinander vergleichbar, da sie jeweils mit denselben Parametern gemessen wurden und die Spektren auf die Probeneinwaage normiert wurden. Die Skalen beider Graphiken sind maßstabsgetreu, was aber Kompromisse bei der Auftragung der Intensität mit sich bringt.

Bei der Aufnahme der dargestellten Spektren wurde eine Mikrowellenfrequenz von 9,3 GHz, eine Mikrowellenleistung von 1 mW, eine Modulationsamplitude von 10 Gs und eine Modulationsfrequenz von 100 kHz verwendet. Es trat keine Sättigung auf, jedoch konnte die Übermodulation von schmalen Linien teilweise nicht vermieden werden.

Von den für (Misch-)Oxidkatalysatoren relevanten Valenzzuständen des Molybdäns Mo^{6+} , Mo^{5+} und Mo^{4+} ist lediglich das Mo^{5+} paramagnetisch und EPR-aktiv bei $T > 77$ K.

Die sprühgetrocknete reine Molybdänoxid-Probe Mo100_S (Abb. 55 links) zeigt ein für MoO_3 typisches Spektrum, wie es auch in der Literatur [138, 139] beschrieben wird. Das komplexe Spektrum setzt sich aus mehreren sich überlagernden Anteilen zusammen. Ohne auf die Einzelheiten im Detail einzugehen, lassen sich Mo^{5+} -Spezies auf verschiedenen Plätzen mit verzerrter oktaedrischer Symmetrie und eine $[\text{Mo-O}]^{5+}$ - bzw. O^- -Spezies mit orthorhombischer Symmetrie unterscheiden. Bei letzterer befindet sich das ungepaarte Elektron zwischen dem Mo- und O-Atom. Die für die Probe Mo100_S beobachteten Linienpositionen entsprechen der von Dyrek und Labanowska [138, 139] ermittelten g-Matrix für die Mo^{5+} - und $[\text{Mo-O}]^{5+}$ -Spezies. Das intrinsische Vorkommen von paramagnetischen Spezies wird aufgrund der typischen Substöchiometrie des MoO_{3-x} erwartet.

Reines sprühgetrocknetes Wolframoxid zeigt dagegen kein Signal bzw. keine paramagnetischen Spezies wie W^{5+} oder freie Elektronen. Dies bedeutet, dass die Mischoxidproben wahrscheinlich auch keine W^{5+} -Spezies enthalten und die Signale hier nur von mit Molybdän assoziierten Fehlstellen stammen. Die EPR-Signale der W^{5+} -Spezies sind erst bei hohen Magnetfeldstärken zwischen 3650 und 4450 Gs zu sehen (g-Werte zwischen 1,5 und 1,83) [140 – 143]. Da allerdings in diesem Bereich keine Signale beobachtet werden, wurde die Feldstärkeskala in den Diagrammen für die V^{4+} - und Mo^{5+} -Spezies angepasst.

Probe Mo90W10_S zeigt ein ähnliches Bild wie Mo100_S. Wiederum existieren Mo^{5+} -Spezies und $[\text{Mo-O}]^{5+}$ - bzw. O^- -Lochspezies. Die Unterschiede in den Signalhöhen resultieren aus der unterschiedlichen Besetzung von verschiedenen Symmetriepunkten für die Mo^{5+} -Spezies und der unterschiedlichen Anzahl der Lochspezies in diesen beiden Proben.

Ebenfalls einander ähnlich sind die Signale und damit die Umgebung der Mo^{5+} -Spezies in den Proben Mo70W30_S und Mo50W50_S. Bei den Proben mit höheren Wolframgehalten nimmt die Signalintensität der Mo^{5+} -Spezies ab. Verglichen mit den Ergebnissen aus der XRD-Analyse bedeutet dies, dass das für diese beiden Proben vorliegende Material mit WO_3 -Struktur die Molybdänatome so gut integriert, dass kaum noch Fehlordnungen oder Defekte vorliegen. Die beiden Proben Mo70W30_S und Mo50W50_S werden dagegen laut XRD-Analyse von der Mischphase orthorhombisches $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{O}_3$ dominiert. Das belegt auch die sehr ähnliche Struktur der EPR-Signale. Die mit Acrolein reduzierte Probe Mo100_S_Red (Abb. 55 rechts) zeigt im Spektrum fast keine Anteile einer komplexen Struktur mehr, dafür aber eine deutliche symmetrische Resonanzlinie mit einem g -Wert von 2,0029. Laut XRD-Analyse liegen keine Phasen in der Probe vor, die Mo^{5+} enthalten. Die Mo^{4+} -Spezies in MoO_2 sind diamagnetisch, und damit nicht EPR-aktiv. Der g -Wert liegt fast exakt bei dem Wert für freie Elektronen ($g_e = 2,0023$). Das sehr scharfe, aber deswegen auch insgesamt wenig intensive EPR-Signal ist demnach wahrscheinlich auf F-Zentren zurückzuführen, also auf freie Elektronen, die in Sauerstoffleerstellen gefangen sind. Bei höherer Magnetfeldstärke, befindet sich ein weiteres, breiteres Signal, was den Mo^{5+} -Spezies entspricht. Diese Mo^{5+} -Spezies sind, wie die Sauerstoffleerstellen, Folge der Reduktion des MoO_3 -Festkörpers durch das Acrolein bei 400 °C. Daraus entstehen bei fortschreitender Reduktion Scherdefekte, bis schließlich die MoO_3 -Struktur zu Magnéli-Phasen $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ und schließlich zu MoO_2 zusammenbricht. Das für einen reduzierten MoO_3 -Festkörper typische EPR-Spektrum und das genannte Reduktionsmodell wurden in der Literatur eingehend analysiert [56, 138, 139, 144 – 149].

Anders die Probe Mo90W10_S_Red, deren Spektrum trotz Reduktion auch weiterhin hohe Ähnlichkeit mit dem MoO_3 -Spektrum besitzt. Die Positionen der Maxima und Minima stimmen überein. Unterschiede in den Größenverteilungen weisen auf unterschiedliche Anteile an Lochzentren und Mo^{5+} -Spezies in verschiedenen Positionen hin, wiederum in verzerrter oktaedrischer Symmetrie. Laut XRD-Analyse besteht diese Probe neben der orthorhombischen MoO_3 -Phase zu ca. einem Fünftel aus monoklinem Mo_5O_{14} . Dieses setzt sich zusammen aus Molybdänatomen mit oktaedrischer und einem kleinen Anteil an Molybdänatomen mit tetraedrischer Sauerstoff-Koordination, welche allerdings nicht EPR-aktiv sind. Das bedeutet, dass sich das sichtbare EPR-Signal dieser Probe wie bei der unreduzierten Probe aus Mo^{5+} -Spezies und Lochspezies in defekten oder fehlgeordneten Bereichen zusammensetzt. Im Spektrum der reduzierten Probe Mo70W30_S_Red sind die Signale der Mo^{5+} -Spezies schwächer geworden, und der symmetrische Peak mit einem

g -Wert von 2,0028, der wahrscheinlich F-Zentren entspricht, tritt relativ dazu stärker hervor. Laut XRD-Analyse setzt sich Mo70W30_S_Red aus den Phasen monoklines Mo_5O_{14} , orthorhombisches $\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{O}_3$ und monoklines $\text{Mo}_{1,36}\text{W}_{12,64}\text{O}_{41}$ zusammen. Wie erwähnt enthalten die ersten beiden Phasen keine EPR-aktiven Spezies, und auch in $\text{Mo}_{1,36}\text{W}_{12,64}\text{O}_{41}$ befinden sich im Idealfall keine Mo^{5+} -Spezies. Beim Spektrum der Probe Mo50W50_S_Red ist fast ausschließlich nur noch das Signal der F-Zentren zu erkennen. Der g -Wert beträgt hier 2,0028. Mit zunehmendem Wolframanteil der reduzierten Proben nimmt die Intensität des F-Zentren-Signals für die Proben Mo30W70_S_Red (g -Wert 2,0028) und Mo10W90_S_Red (g -Wert 2,003) zu. In diesen beiden Proben zeigt sich nun bei höheren Magnetfeldstärken bzw. kleineren g -Werten wieder ein breites Signal, das analog zu der Probe Mo100_S_Red Mo^{5+} -Zentren zuzuordnen ist. Eine Analyse der Struktur des Signals und eine Zuordnung zu den entsprechenden Symmetriepunkten der Zentren wurden nicht vorgenommen. Die Breite des Signals und die fehlende Strukturierung weisen aber auf interagierende Mo^{5+} -Spezies hin, also räumliche Konzentrierungen.

Das Spektrum der Probe W100_S_Red zeigt ausschließlich ein intensives F-Zentren-Signal (g -Wert 2,0028). Dies bedeutet, dass in WO_3 durch die reduktive Temperaturbehandlung in relativ großem Umfang Sauerstofffehlstellen erzeugt werden, deutlich mehr als in der Probe Mo100_S_Red. Die Proben Mo30W70_S_Red und Mo10W90_S_Red bestehen laut XRD-Analyse aus monoklinem und hexagonalem WO_3 , und beide Proben zeigen ebenfalls eine entsprechende deutliche Resonanzlinie. Die Anzahl der in den Mischoxidproben Mo-W-O durch Reduktion generierten Sauerstoffleerstellen, aus denen F-Zentren durch Elektroneneinfang entstehen können, nimmt also gut erkennbar mit zunehmendem Anteil an WO_3 - oder WO_3 -verwandten Strukturen in den Proben zu.

Die EPR-Spektren der Probenreihe V-W-O sind in Abb. 56 dargestellt. Der Maßstab ist im Vergleich zu den Spektren der Mo-W-O-Reihe jedoch unterschiedlich, die beiden Achsen sind höher skaliert, da die beobachteten Resonanzen wesentlich intensiver sind. Als Vergleich dient die Probe W100_S_Red, die in beiden Abbildungen dargestellt ist.

Von den häufigsten Valenzzuständen des Vanadiums in (Misch-)Oxidkatalysatoren ist lediglich das V^{4+} in verzerrter quadratisch-pyramidalen oder oktaedrischen Koordination paramagnetisch und EPR-aktiv bei $T > 77 \text{ K}$.

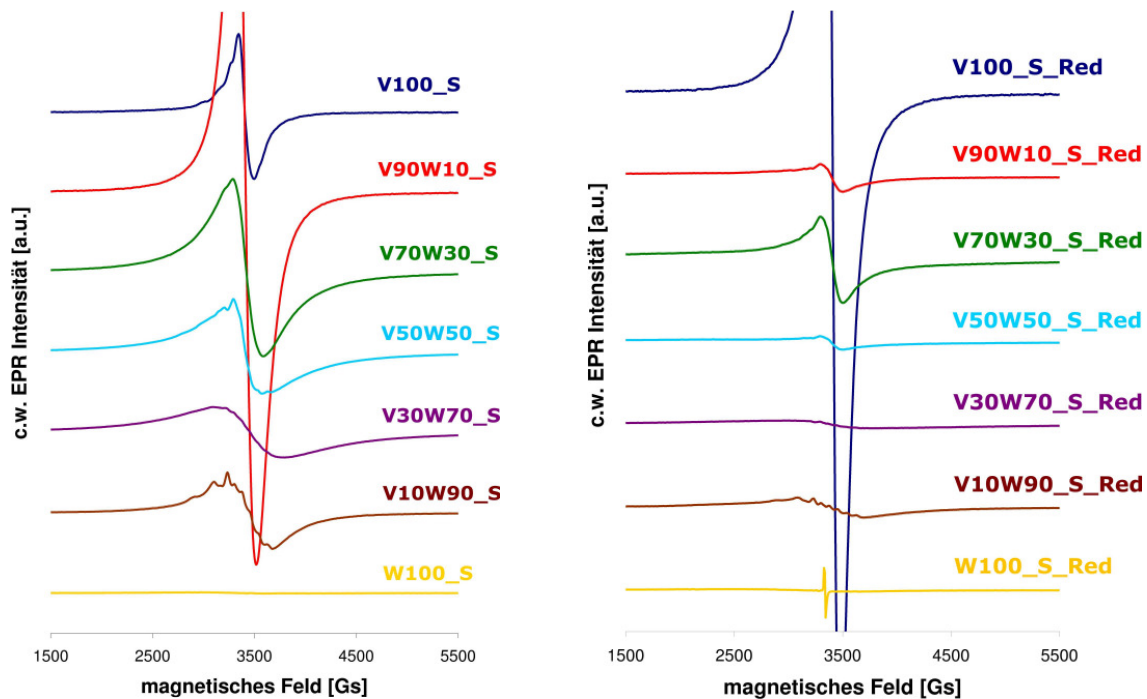


Abb. 56 links: EPR-Spektren der Reihe V-W-O „as prepared“;
rechts: EPR-Spektren der Reihe V-W-O reduziert.

Die Probe V100_S (Abb. 56 links) besteht laut XRD-Analyse aus thermodynamisch stabilem orthorhombischem V_2O_5 . Das darin enthaltene V^{5+} ist nicht EPR-aktiv, folglich ist das beobachtete Signal auf kleine Mengen von EPR-aktivem V^{4+} zurückzuführen. Auch die isotropen g -Werte von etwa 1,96 sind charakteristisch für die V^{4+} -Spezies. Die relativ geringe Linienbreite des symmetrischen Resonanzsignals deutet darauf hin, dass sich die V^{4+} -Spezies einerseits in Clustern befindet, während die überlagerte schwache Hyperfeinstruktur auf eine willkürlich verteilte mononukleare Spezies in fehlgeordneten Bereichen der Probe hinweist [150, 151]. In der reduzierten Probe V100_S_Red (Abb. 56 rechts) ist die Resonanzlinie sehr intensiv und scharf (die oberen und unteren Bereiche der Kurve wurden nicht mehr dargestellt). Der isotrope g -Wert bleibt nahezu unverändert, er beträgt 1,965 für V100_S und 1,964 für V100_S_Red. Die Menge an tetravalentem Vanadium in Clustern hat also stark zugenommen. Laut XRD-Analyse beträgt der Anteil an tetragonalem VO_2 11 %. Auch in der Probe V90W10_S ist, nach dem EPR-Spektrum zu urteilen, eine relativ große Menge an V^{4+} enthalten. Diese Probe besteht laut XRD-Analyse vollständig aus V_2O_5 . Die V^{4+} -Ionen liegen dabei wahrscheinlich in direkter Nachbarschaft zu Wolfram-Ionen vor, da durch die Substitution von Vanadium durch Wolfram in V_2O_5 das Potential der benachbarten Vanadium-Ionen durch die Wolfram-Ionen reduziert und paramagnetische V^{4+} -Zentren

induziert werden. Die Induktion ist nicht völlig stöchiometrisch, das heißt, das Verhältnis der Zahl von V^{4+} -Ionen und korrespondierenden W^{6+} -Ionen ist kleiner als 1 [80]. Die höchste Zahl an V^{4+} -Spezies existiert in V90W10_S. Mit steigendem Wolframgehalt bzw. sinkendem Vanadiumgehalt der Proben „as prepared“ sinkt auch das Resonanzsignal (Abb. 56 links) bzw. die Menge an induzierten V^{4+} -Spezies. Die verbreiterte Resonanzlinie und die überlagerte Struktur im EPR-Spektrum der Probe V10W90_S deutet auf eine geringere V^{4+} -Konzentration bzw. größere V^{4+} - V^{4+} -Abstände und damit verringerte Spin-Spin-Wechselwirkungen hin. Keine der Proben der Reihe V-W-O „as prepared“ zeigt ein Signal, das mit W^{5+} -Spezies oder F-Zentren in Verbindung gebracht werden kann. Daraus lässt sich folgern, dass in allen diesen Proben Wolfram in seiner höchsten Oxidationsstufe als WO_3 vorliegt, da die Anwesenheit von W^{4+} unter den gewählten Herstellungsbedingungen auszuschließen ist.

Bei allen reduzierten Proben der Reihe V-W-O (Abb. 56 rechts) sind die resonanten Absorptionen in den EPR-Spektren geringer als in den Proben „as prepared“. Dies bedeutet eine Verringerung der Anzahl an V^{4+} -Spezies. Da eine Oxidation zu V_2O_5 oder V_6O_{13} unter den reduktiven Bedingungen der Temperaturbehandlung auszuschließen ist, kommt nur eine weitere Reduktion der V^{4+} -Spezies in Frage. Dabei ist die Bildung von V_2O_3 mit der EPR-inaktiven V^{3+} -Spezies am wahrscheinlichsten.

Außerdem ist in keiner der reduzierten Mischoxidproben ein Signal erkennbar, das mit W^{5+} -Spezies oder F-Zentren in Verbindung gebracht werden kann, im Gegensatz zu der reinen reduzierten Wolframoxid-Probe. Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von Vanadiumoxid in WO_3 bei der Reduktion mit Acrolein bei 400 °C keine F-Zentren mehr im WO_3 -Gitter entstehen, sondern vorrangig das Vanadium reduziert wird. Eventuell werden entstandene Sauerstoffleerstellen an Vanadium-Zentren lokalisiert.

5.7 Infrarotspektroskopie

Alle sprühgetrockneten und kristallisierten Katalysatoren der beiden Mischungsreihen Mo-W-O und V-W-O wurden mittels der KBr-Presslings-Technik mit der Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht. Zusätzlich wurden von den Proben Mo70W30 und V30W70 die Ausbauproben aus der TPReaktion sowie die reduktiv und oxidativ temperaturbehandelten Proben analysiert. Zum Vergleich wurden außerdem die reinen Oxid-

Standardmaterialien V_2O_5 (Raumgruppe $P m m n$), MoO_3 (Raumgruppe $P b n m$) und WO_3 (Raumgruppe $P 2_1/n$) untersucht.

In Abb. 57 sind die Spektren der Reihe Mo-W-O in den sprühgetrockneten (links) und kristallisierten (rechts) Varianten abgebildet. Der dargestellte Wellenzahlbereich beschränkt sich auf $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, den Bereich des mittleren Infrarots, in dem sich die Streckschwingungen der untersuchten Metalloxide befinden. Die Größenachse ist die Transmission der infraroten Strahlung in Prozent. Die Spektren sind normiert und mit konstantem Abstand übereinander dargestellt. Abflachungen der Spektren in Bereichen starker Schwingungsanregung, wie z.B. bei der Probe Mo30W70_S entstehen durch zu starke Absorption bzw. zu geringe Transmission durch eine zu große Probenmenge im KBr-Pellet. In diesen Fällen kommen die dann stark verbreiterten Absorptionslinien in einem großen Wellenzahlbereich auf Transmission null zum Liegen, was eine Unterscheidung von feineren Transmissionsschwankungen unmöglich macht.

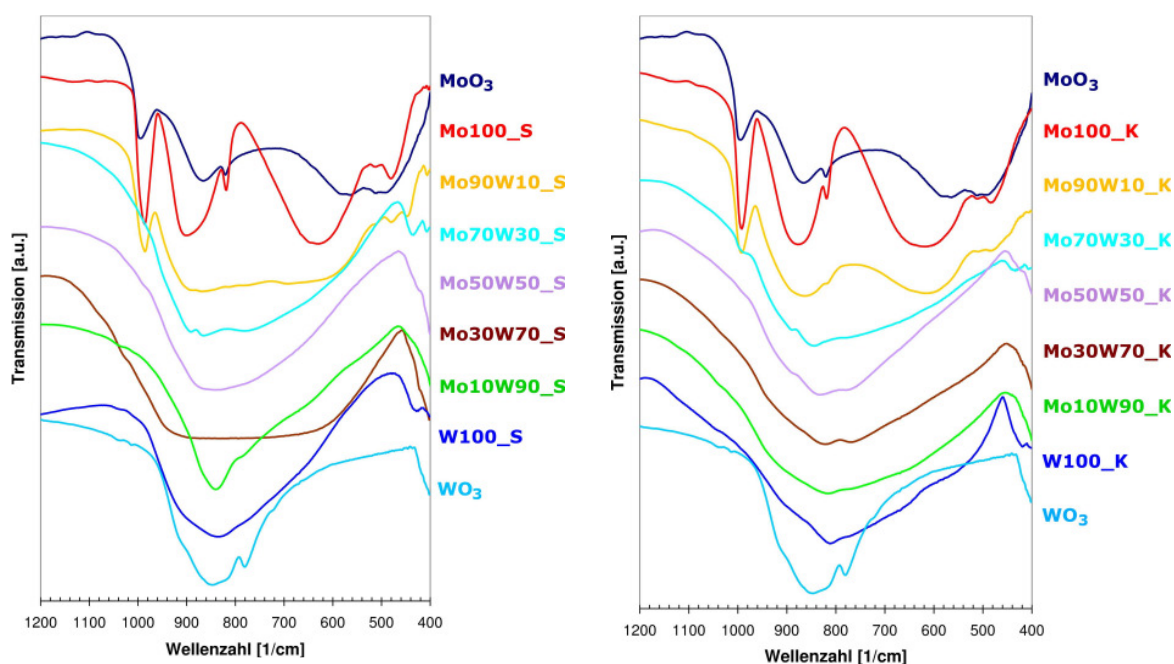


Abb. 57 links: sprühgetrocknete Probenreihe Mo-W-O mit Standardmaterialien;
rechts: kristallisierte Probenreihe Mo-W-O mit Standardmaterialien.

Die Spektren der kristallisierten und der sprühgetrockneten Katalysatorvarianten sind sehr ähnlich, was nach der ähnlichen Phasenzusammensetzung aus der XRD-Analyse auch zu erwarten war. Die Proben Mo100_S, Mo100_K bzw. W100_S und W100_K weichen etwas von den Spektren der Standardmaterialien MoO_3 bzw. WO_3 ab. Im Fall der W100-Proben liegt dies an dem überlagerten Anteil an hexagonalem WO_3 , für das, im Gegensatz zum

monoklinen WO_3 , kein Standardmaterial für eine Vergleichsmessung vorlag. Sowohl für monoklines als auch für hexagonales WO_3 liegen die infrarotaktiven W-O - Streckschwingungen im Bereich zwischen 640 und 960 cm^{-1} [62, 104, 166]. Ihre Profilform ist allerdings charakteristisch und unterscheidbar. Die hexagonale Form des WO_3 ist insbesondere an einer charakteristischen, scharfen W-O - Deformationsschwingung bei ca. 440 cm^{-1} zu erkennen [166]. Weitere W-O - Deformationsschwingungsbanden für beide Formen von WO_3 befinden sich unterhalb von 440 cm^{-1} , was in den Spektren der Proben mit höheren Wolframgehalten am deutlichen Abknicken der Kurven in diesem Bereich erkennbar ist. Im Vergleich zu MoO_3 bedingen die fast gleich langen und gleich starken W-O - Bindungen insgesamt eine relativ enge Verteilung der Absorptionsbanden im IR-Spektrum. Bei den stärker asymmetrischen MoO_6 -Oktaedern gibt es eine größere Verteilung der Bindungslängen und damit auch größere Abstände zwischen den entsprechenden Absorptionsbanden. Der MoO_3 -Standard zeigt trotz gleicher Kristallsymmetrie ein im Vergleich zu Mo100_S und Mo100_K leicht abweichendes Spektrum. Vor allem die Bande bei ca. 630 cm^{-1} ist auf ca. 580 cm^{-1} verschoben. Die Spektren sind aber dennoch typisch für orthorhombisches MoO_3 [152 – 155]. Die Banden zwischen ca. 440 und 680 cm^{-1} sind Deformationsschwingungen zuzuordnen. Die Banden bei höheren Wellenzahlen entsprechen den Mo-O - Streckschwingungen [153, 155]. Bei ca. 990 cm^{-1} liegt die scharfe Absorptionsbande der Mo=O - Doppelbindung. Diese terminierende Doppelbindung ist ein Charakteristikum für Schichtstrukturen wie in orthorhombischem MoO_3 [154].

Schon bei geringem Wolframgehalt prägen sich die Absorptionsbanden des WO_3 in dem MoO_3 -Spektrum aus. Ab Mo70W30 sind die typischen Banden des MoO_3 bereits nicht mehr zu erkennen. Die in diesen Proben enthaltenen Phasen sind alle verwandt mit der WO_3 -Struktur und zeigen auch entsprechend ähnliche Schwingungsmoden und -energien.

In Abb. 58 ist die katalytisch effizienteste Probe der Mischreihe Mo-W-O gesondert dargestellt. Übereinander aufgetragen sind die normierten Spektren von Mo70W30_S, Mo70W30_K, Mo70W30_S_Red, Mo70W30_K_Red, Mo70W30_S_TPReakt und Mo70W30_K_TPReakt. Es fällt auf, dass sich die Bandenlagen fast nicht ändern. Lediglich in den reduzierten Proben Mo70W30_S_Red und Mo70W30_K_Red, die auch eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung aufweisen als die anderen dargestellten Proben, ist eine beginnende starke und breite Absorption bei höheren Wellenzahlen erkennbar. Diese breite und intensive Bande im mittleren Infrarotbereich ist auf eine elektronische Absorption durch F-Zentren in Sauerstoff-Defektstellen zurückzuführen [156], die durch die Reduktion

der Proben mit Acrolein entstanden sind. Auch die Schwingungsbanden im unteren Wellenzahlbereich $< 450 \text{ cm}^{-1}$ sind verändert. Ansonsten sind die Schwingungsenergien und damit die Bindungsverhältnisse der Phasen in den Proben dieser Zusammensetzung vergleichbar.

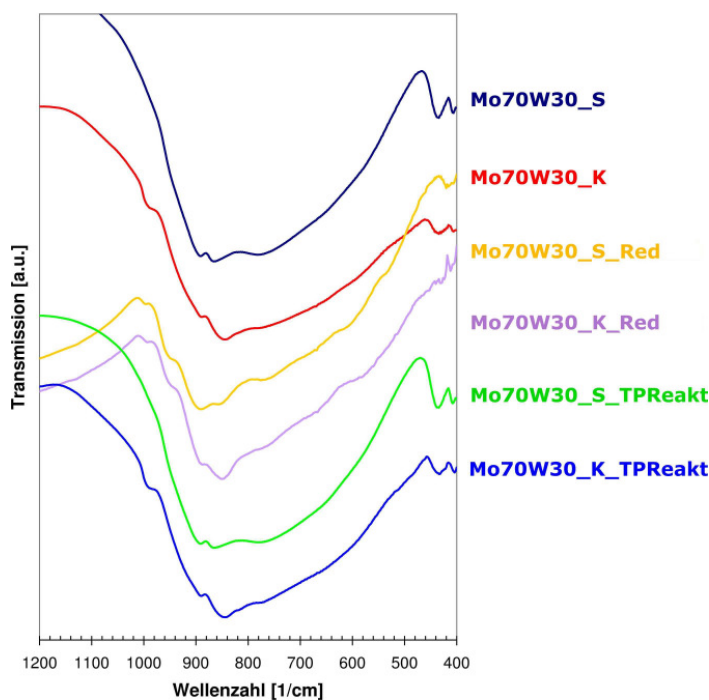


Abb. 58 Probe Mo70W30, Vergleich verschiedener Probenzustände.

In Abb. 59 sind die Spektren der Reihe V-W-O in den sprühgetrockneten (links) und kristallisierten (rechts) Varianten abgebildet. Die Schwingungsbandenstruktur des Standardmaterials orthorhombisches V_2O_5 deckt sich fast mit der der beiden Vanadiumoxid-Katalysatoren V100_S und V100_K. Die beobachteten V-O - Streckschwingungen bei ca. 1020, 830, 608 und 480 cm^{-1} liegen nahe an den Theoriewerten [157]. In der kristallisierten Mischreihe (Abb. 59 rechts) wird die Intensität der Bandenstruktur des orthorhombischen V_2O_5 mit zunehmendem Wolframgehalt schwächer, bleibt aber weiterhin deutlich erkennbar, bis zu der Probe V50W50_K. Ein mit 33 % relativ großer Anteil dieser Phase ist auch in der XRD-Analyse dieser Probe noch vorhanden. Für V30W70_K überwiegen die Schwingungsbanden des Wolframoxids, bei ca. 1020 cm^{-1} ist aber noch ein sehr schwacher Rest der charakteristischen V=O - Streckschwingung (Vanadylschwingung) erkennbar [157]. Wie die Mo=O - Streckschwingung für MoO_3 , so ist auch im Falle des V_2O_5 die Vanadylschwingung ein Charakteristikum für Schichtstrukturen. Außerdem ist für die Probe

V30W70_K zwischen 520 und 600 cm^{-1} noch die überlagernde Absorption der starken Absorptionsbanden von V_2O_5 in diesem Wellenzahlbereich erkennbar.

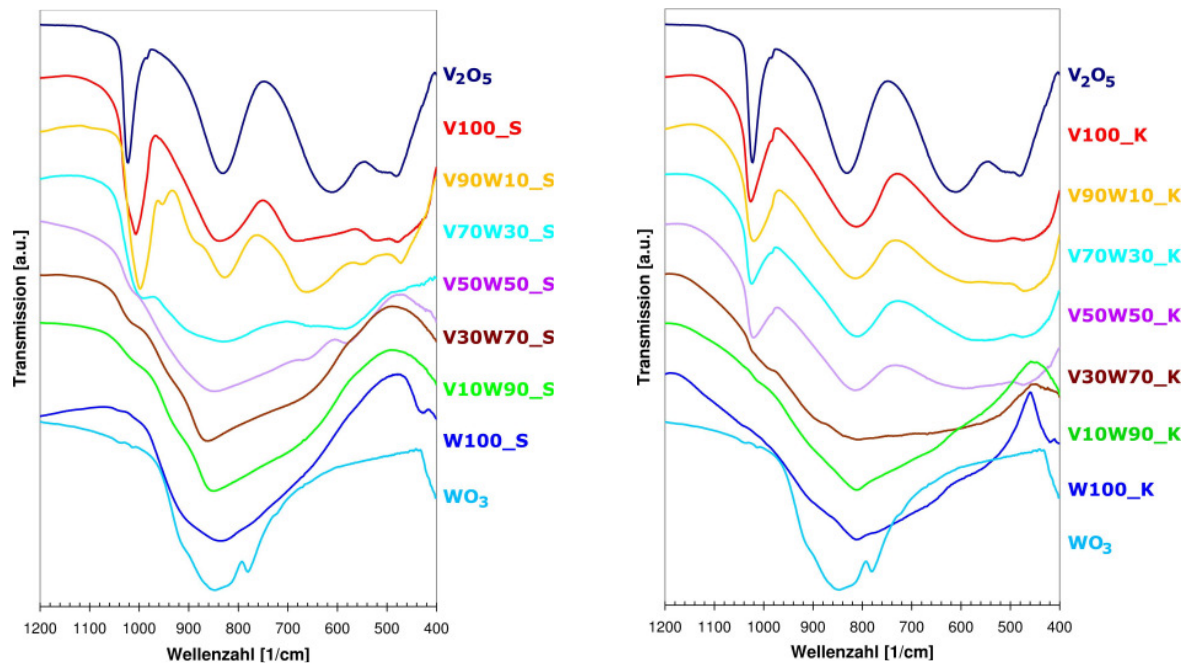


Abb. 59 links: sprühgetrocknete Probenreihe V-W-O mit Standardmaterialien;
rechts: kristallisierte Probenreihe V-W-O mit Standardmaterialien.

Für die sprühgetrockneten Varianten dieser Mischreihe ist schon ab der Probe V70W30_S die V_2O_5 -Bandenstruktur kaum noch erkennbar oder durch die WO_3 -Banden weitgehend überdeckt (Abb. 59 links). Nur die starke $\text{V}=\text{O}$ - Schwingung bei ca. 1020 cm^{-1} lässt sich noch schwach bis zur Probe V10W90_S hindurch erkennen. Bei dieser Schwingung ist außerdem eine Verschiebung der Schwingungsenergie beobachtbar. Im Vergleich zu V_2O_5 verschiebt sich die Lage dieser Bande bei V100_S, V90W10_S und V70W30_S zu niedrigeren Wellenzahlen, bei den Proben V50W50_S, V30W70_S und V10W90_S liegt sie wiederum näher am Ursprungswert. Das Überwiegen der Schwingungsbanden des Wolframoxids in den Proben mit röntgenamorphen Phasen weist auf die große Dominanz des WO_3 -Strukturtyps während der Bildung der kristallinen Phasen in den sprühgetrockneten Prekursoren hin.

Beim Vergleich der Proben mit hohen Wolframgehalten ist die unterschiedliche Position des Absorptionsmaximums zwischen den kristallisierten und den sprühgetrockneten Proben deutlich erkennbar. Dieses liegt für V50W50_S bis V10W90_S bei ca. 850 cm^{-1} bzw. bei 830 cm^{-1} für W100_S und für V50W50_K bis W100_K bei ca. 805 cm^{-1} . Da die Anteile der

WO₃-Struktur in diesen Proben dominieren, ist dies ein Hinweis auf unterschiedliche Ausprägungen der WO₃-Strukturen in den sprühgetrockneten und den kristallisierten Proben.

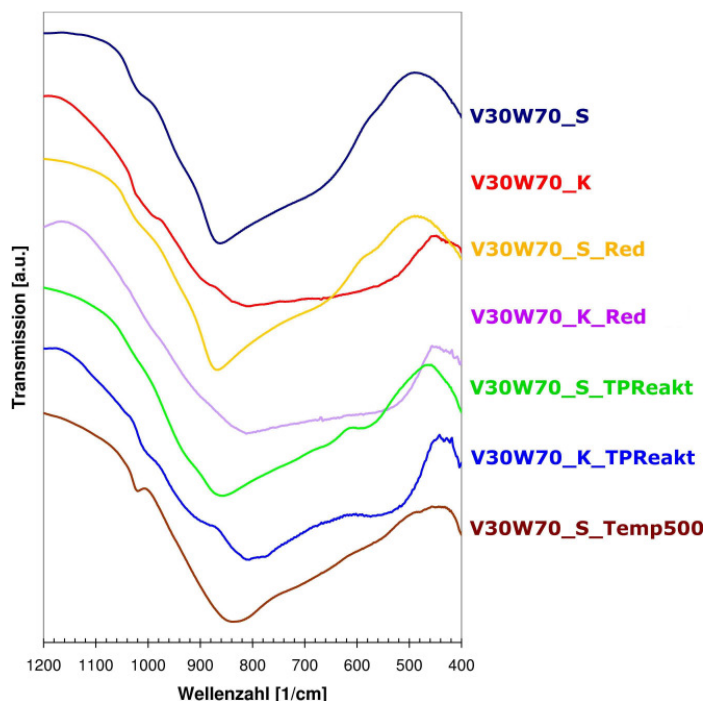


Abb. 60 Probe V30W70, Vergleich verschiedener Probenzustände.

In Abb. 60 ist die katalytisch effizienteste Probe der Mischreihe V-W-O gesondert dargestellt. Übereinander aufgetragen sind die normierten Spektren von V30W70_S, V30W70_K, V30W70_S_Red, V30W70_K_Red, V30W70_S_TPREakt, V30W70_K_TPREakt und V30W70_S_Temp500.

Zwischen den Spektren der Proben „as prepared“ und den reduzierten Proben bestehen kaum Unterschiede. Die dominante WO₃-Struktur ist stabil gegenüber einer Reduktion unter den gewählten Reduktionsbedingungen. Die Intensität der schwachen V=O - Streckschwingungsbande bei ca. 1015 cm⁻¹ wird nach der Reduktion nur leicht schwächer. Eventuell bedeutet dies einen Rückgang des Gehaltes an V₂O₅. Etwas mehr weichen hingegen die Ausbauproben der TPREaktions-Experimente von den Ausgangsproben ab. Hier tritt bei ca. 570 cm⁻¹ eine Absorptionsbande auf, die auch schwach bei V90W10_K, V70W30_S, V70W30_K, V50W50_S und V50W50_K zu finden und wahrscheinlich auf eine V-O - Schwingungsbande zurückzuführen ist, unter der Annahme, dass sich die WO₃-Struktur nicht verändert hat.

Bei der Probe V30W70_S_Temp500 belegt die XRD-Analyse eine klare Separierung der Phasen WO_3 und V_2O_5 . Das Infrarotspektrum zeigt für diese Probe ebenfalls die Anteile der beiden Phasentypen, allerdings überwiegt die typische Form des WO_3 -Spektrums die des V_2O_5 -Spektrums. Letzteres ist vor allem an den Banden bei 1018 und 830 cm^{-1} identifizierbar.

5.8 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Proben der Reihe Mo-W-O wurden an der Mo-K-Kante und der W- L_{III} -Kante gemessen, die Proben der Reihe V-W-O an der V-K-Kante und der W- L_{III} -Kante. Die Unterschiede zwischen den Spektren der jeweiligen Metalle für die einzelnen Proben werden im Folgenden anhand der k^3 -gewichteten, fouriertransformierten (FT-) EXAFS-Spektren aufgezeigt. Diese zeigen auf der Abszisse den direkten R -Raum bzw. den Abstand vom Absorberatom, und auf der Ordinate ist die gewichtete und fouriertransformierte Wellenfunktion $FT(\chi(k)k^3)$ aufgetragen. Größere Maxima in dieser Funktion zeigen den Abstand der Streuatome ausgehend vom Absorberatom auf, wobei sich dieser Wert von dem tatsächlichen Abstandswert durch einen Phasen-Shift unterscheidet und sich deswegen zunächst nur für eine qualitative Betrachtung eignet. In geordneten Kristallstrukturen entsprechen den Maxima die Koordinationsschalen um das Absorberatom. Weitere Oszillationen in dieser Funktion neben den Hauptschalen-Maxima entstehen durch vielfältige Überlagerungen aus Beiträgen diverser Streupfade und werden deswegen nicht weiter betrachtet.

Der Prozess der Datenbehandlung ausgehend von den reinen Absorptionsspektren hin zu den $FT(\chi(k)k^3)$ -Funktionen konnte aufgrund der teilweise sehr großen Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren nicht einheitlich gestaltet werden. Proben mit geringen Anteilen der Absorberatom-Spezies haben aufgrund der Matrix-Absorption eine schlechtere Datenqualität als solche mit höheren Anteilen. Für diese Proben musste der auswertbare k -Raum der Wellenfunktion aufgrund des starken Rauschens begrenzt werden. Die Aufbereitung und Analyse der Daten wurde mit dem Programm *WinXAS 3.11* [137] vorgenommen.

5.8.1 Wolfram- L_{III} -Kante

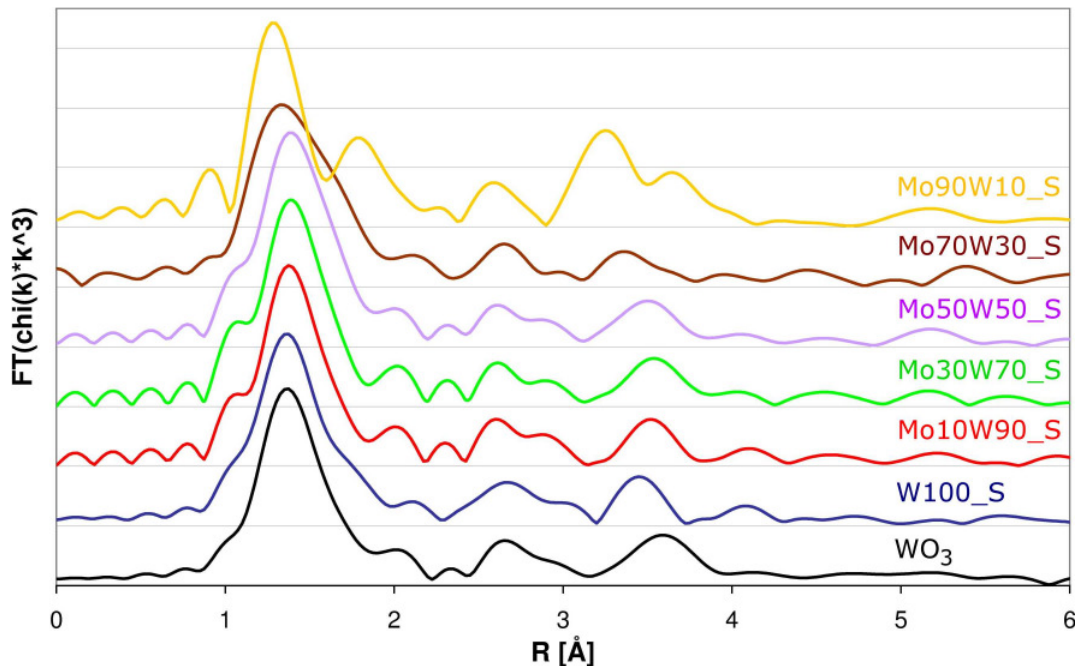


Abb. 61 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühtrockneten Proben der Mischreihe Mo-W-O, zusätzlich Spektrum von kristallinem WO_3 -Standard, W- L_{III} -Kante.

In Abb. 61 sind die FT -EXAFS-Spektren von der W- L_{III} -Kante der Proben der Reihe Mo-W-O in Form der $FT(\chi(k)k^3)$ -Funktion aufgetragen. Die einzelnen Probenspektren sind farblich kenntlich gemacht und zur besseren Vergleichbarkeit übereinander aufgetragen. Zusätzlich wurde das Spektrum eines WO_3 -Standardmaterials (monoklin, Raumgruppe $P 2_1/n$) zum Vergleich beigelegt. Bei allen Spektren ist die erste Sauerstoff-Koordinationsschale im Bereich etwa zwischen 0,9 und 1,9 Å anhand des deutlichen Maximums erkennbar. Die relativ gleichmäßige Oktaederanordnung der Sauerstoffatome rings um das Wolfram-Zentralatom führt aufgrund der ähnlichen Wolfram-Sauerstoff-Abstände zu relativ schmalen Peaks. Die zweite Koordinationsschale besteht im Falle von gleichmäßigen WO_6 -Oktaedern aus den nächsten Wolfram-Atomen der angrenzenden Polyeder. Die Streubeiträge dieser Schale sind in den Diagrammen etwa zwischen 3,0 und 4,0 Å zu finden. Allerdings sind sie üblicherweise überlagert mit Streubeiträgen aus höheren Sauerstoff-Koordinationssphären. Die kleineren Maxima im Bereich zwischen diesen Schalen sind auf Streubeiträge aus so genanntem „multiple scattering“ zurückzuführen, also linearen oder nicht linearen Streupfaden mit mehr als einem Streupartner. Die angegebenen Werte

befinden sich im Einklang mit der Literatur [99, 158 – 161]. Die Höhen der Maxima nehmen mit größer werdendem Abstand vom Absorberatom aufgrund des großen Einflusses des Debye-Waller-Faktors stark ab. Eine dritte Koordinationsschale ist in den vorliegenden Spektren nicht mehr nachzuweisen.

In den Spektren der Proben Mo10W90_S, Mo30W70_S und Mo50W50_S ist die Lage der Peaks vergleichbar und relativ ähnlich zu den Spektren von W100_S und WO₃. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen ist dies auf WO₃-verwandte Matrixstrukturen in den Proben mit höheren Wolframgehalten zurückzuführen. Auch die Probe Mo70W30_S zeigt noch relativ hohe Ähnlichkeit mit den WO₃-Strukturen, was auch die XRD-Ergebnisse bestätigen, wo ebenfalls ausschließlich WO₃-verwandte Phasen gefunden wurden. Bei Mo90W10_S existiert nach der XRD-Phasenanalyse die orthorhombische MoO₃-Struktur zu gleichem Teil neben WO₃-verwandten Strukturen. Wolframatomene können sowohl in orthorhombischem MoO₃ als auch im WO₃-verwandten Gitter des monoklinen MoO₃ [54, 112, 167] gelöst sein. Die im *FT*-EXAFS-Spektrum erwartete Überlagerung der verschiedenen Strukturtypen ist an der Verringerung des Abstandes der ersten und insbesondere der zweiten Koordinationsschale erkennbar, was für einen Einbau von Wolframatomene auf Molybdänplätze in den Molybdänoxidstrukturen sprechen könnte.

Die kristallisierten Proben der Reihe Mo-W-O (Abb. 62) zeigen in ihren Spektren wie erwartet eine vergleichbare Charakteristik wie die Proben der sprühgetrockneten Mischreihe. Kleinere Unterschiede in Peakformen und -höhen sind auch auf unterschiedliche Datenqualität und variierende Datenaufbereitung zurückzuführen und können nicht einwandfrei von kleineren strukturellen Abweichungen getrennt werden. Es dominiert der für WO₃ typische WO₆-Oktaederaufbau in den Spektren, mit Ausnahme der Probe Mo90W10_K, wo wiederum eine Kontraktion der Koordinationssphären beobachtet wird.

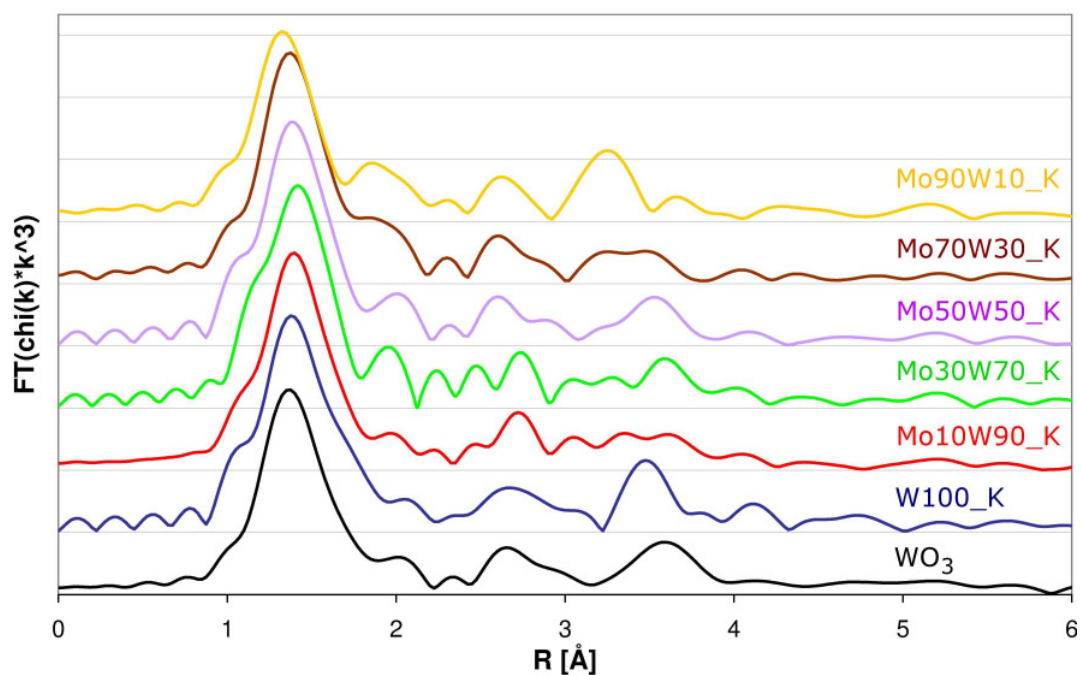


Abb. 62 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe Mo-W-O, zusätzlich Spektrum von kristallinem WO_3 -Standard, W- L_{III} -Kante.

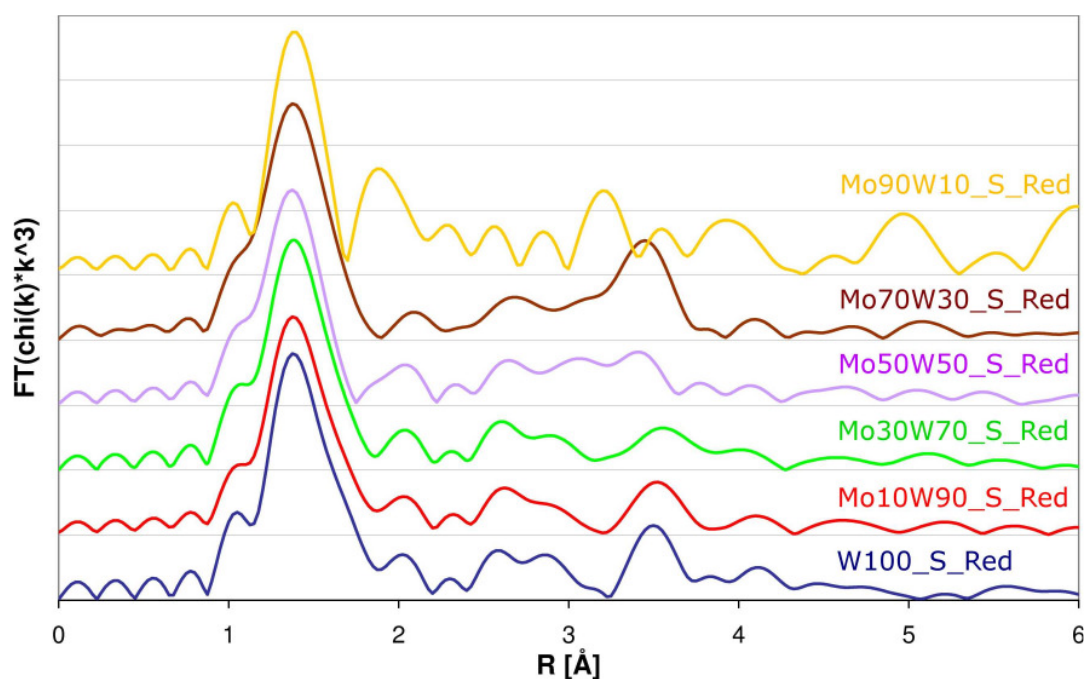


Abb. 63 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der reduzierten sprühgetrockneten Proben der Mischreihe Mo-W-O, W- L_{III} -Kante.

In Abb. 63 sind die Wolfram- L_{III} -Spektren der Proben der sprühgetrockneten Mischreihe Mo-W-O nach der Reduktion mit Acrolein bei 400 °C dargestellt. Alle Probenspektren weisen eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Spektren der Mischreihe vor der Reduktion auf. Dies belegt, dass die WO_6 -Oktaederstrukturen stabil gegenüber dem Einfluss des leichten Reduktionsmittels Acrolein bei 400 °C sind. Zwar können diese WO_6 -Oktaeder in sehr vielen verschiedenen Mo-W-Mischoxiden vorkommen, die Abstände der Koordinationssphären ändern sich hingegen kaum. Ob reduzierte Wolframoxid-Strukturen bzw. nicht-stöchiometrische Verbindungen vorliegen oder nicht, ließe sich theoretisch durch eine Veränderung der Position der Absorptionskante feststellen. Allerdings ist diese Veränderung im Falle von Wolframionen nur sehr gering (maximal 2 eV Unterschied in der Kantenposition zwischen metallischem und WO^{6+} -Zustand) [162]. Durch die gleichzeitig relativ ungenaue experimentelle Energiekalibrierung scheidet eine Analyse der Kantenlage, also eine Analyse des XANES, zur Bestimmung der Oxidationsstufen aus. Die EXAFS-Analyse jedoch kann nur eingeschränkt zwischen miteinander verwandten Strukturen unterscheiden, so lange die Abstände der Streupartner bzw. der Koordinationssphären sich nicht in ausreichendem Maße verändern. Deswegen lassen sich auch die in der XRD-Analyse bestimmten Phasen in den *FT*-EXAFS-Spektren der W- L_{III} -Kante kaum voneinander unterscheiden.

Die vergleichende Darstellung der *FT*-EXAFS-Spektren der Probe Mo70W30 in ihren verschiedenen Varianten (Mo70W30_S, Mo70W30_K, Mo70W30_S_Red, Mo70W30_S_TPReakt) in Abb. 64 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Zusätzlich ist das Spektrum des WO_3 -Standards abgebildet. Laut XRD-Analyse haben die Proben Mo70W30_S, Mo70W30_K und Mo70W30_S_TPReakt fast dieselbe Phasenzusammensetzung. Auch ihre *FT*-EXAFS-Spektren der W- L_{III} -Kante sind sehr ähnlich, allerdings bestehen leichte Abweichungen in Lage und Form der Maxima. Aber auch die Probe Mo70W30_S_Red mit deutlich unterschiedlicher Phasenzusammensetzung zeigt ein ähnliches *FT*-EXAFS-Spektrum, was durch die nahe Verwandtschaft der Phasen mit der WO_3 -Struktur und die damit verbundenen Ähnlichkeiten in den Streupfaden und -längen begründet ist. Das unterlegte Spektrum des WO_3 -Standards zeigt diese Verwandtschaft.

Ein analoges Bild zeigt sich für die Mischreihe V-W-O. Die *FT*-EXAFS-Spektren der W- L_{III} -Kante für die sprühgetrockneten Proben dieser Mischreihe sind in Abb. 65 dargestellt.

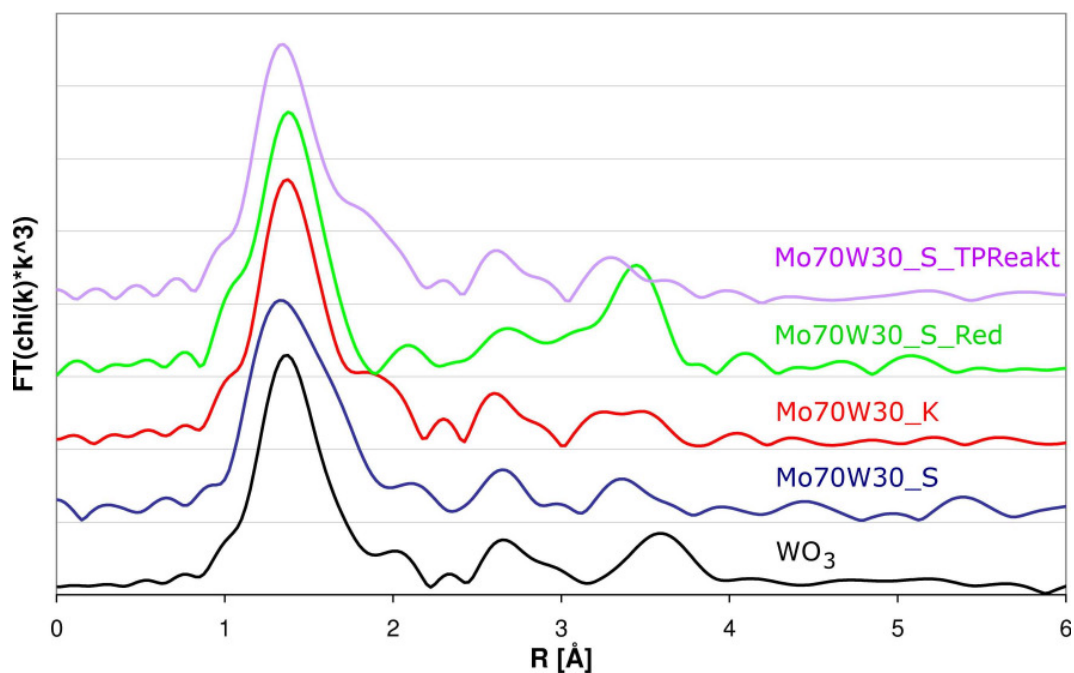


Abb. 64 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der Probe Mo70W30 sprühgetrocknet, kristallisiert, reduziert und nach TPreaktion, zusätzlich Spektrum des WO₃-Standards, W- L_{III} -Kante.

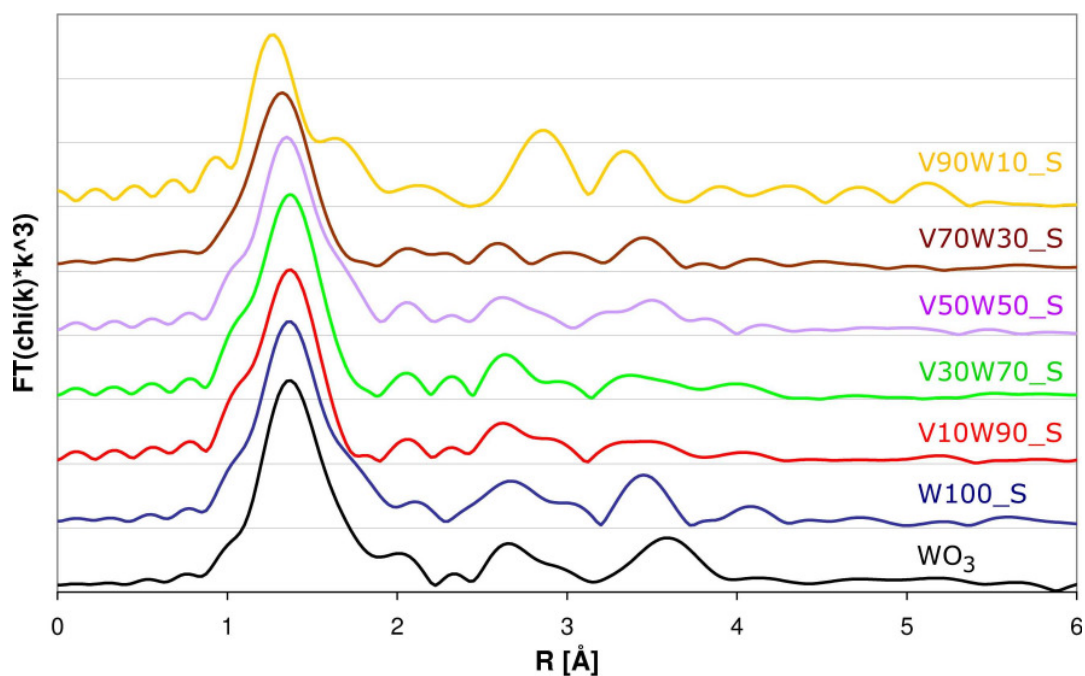


Abb. 65 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühgetrockneten Proben der Mischreihe V-W-O, zusätzlich Spektrum von kristallinem WO₃-Standard, W- L_{III} -Kante.

Auch hier sind bei allen Spektren außer V90W10_S WO_3 -ähnliche Strukturen erkennbar. Die Merkmale des Spektrums des WO_3 -Standards – die Lage und Form der ersten und zweiten Koordinationsschalen sowie der Bereich des „multiple scattering“ (siehe Beschreibung Reihe Mo-W-O sprühgetrocknet) – finden sich auch in den *FT*-EXAFS-Spektren der sprühgetrockneten Proben der Reihe V-W-O, mit Ausnahme des abweichenden Spektrums von V90W10_S. Aus der XRD-Analyse lagen keine bzw. unsichere Informationen über die röntgenamorphen Proben (ab Wolframgehalt von 30 %) dieser Reihe vor. Die EXAFS-Analyse kann hier nun eine deutliche strukturelle Ähnlichkeit der röntgenamorphen Phasen mit der WO_3 -Struktur nachweisen. Die Probe V90W10_S besteht laut XRD-Analyse aus orthorhombischem V_2O_5 . Das *FT*-EXAFS-Spektrum zeigt eine von WO_3 unterschiedliche Nahstruktur. Der geringe Anteil von Wolfram in dieser Probe ist folglich in der V_2O_5 -Struktur gelöst, was auch in der Literatur [77, 75] beschrieben wird.

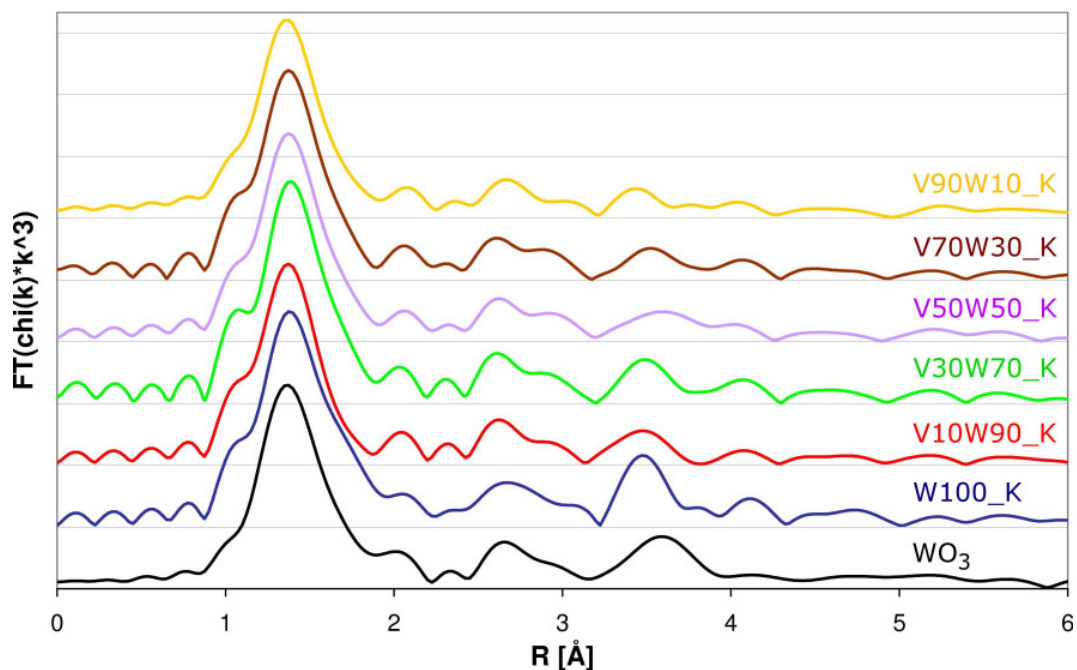


Abb. 66 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe V-W-O, zusätzlich Spektrum von kristallinem WO_3 -Standard, W- L_{III} -Kante.

Die *FT*-EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe V-W-O (Abb. 66) zeigen hingegen ausnahmslos WO_3 -artige Strukturen. Auch die XRD-Analyse bestätigt das separate Vorliegen des in der Probe V90W10_K enthaltenen Wolframs in Form von WO_3 .

Die unter dem Aspekt der katalytischen Leistungsfähigkeit interessante Probenzusammensetzung V30W70 wird in Abb. 67 anhand verschiedener Varianten dieser Probe genauer beleuchtet. Neben dem Vergleichs-Spektrum des WO_3 -Standards sind die W- L_{III} -FT-EXAFS-Spektren von V30W70_S, V30W70_K, V30W70_S_Red, V30W70_S_TPReakt und V30W70_S_Temp500 dargestellt. Bei allen Proben ist, abgesehen von leichten Variationen in Position und Form der Maxima, eine WO_3 -ähnliche Struktur erkennbar. Bei der Probe V30W70_S_Red zeigt sich, dass der Einfluss des Reduktionsmittels Acrolein bei 400 °C keinen Einfluss auf die WO_3 -Struktur hat. Die Proben V30W70_S_TPReakt und V30W70_S_Temp500, die höheren Temperaturen von 480 °C bzw. 500 °C ausgesetzt waren, zeigen jedoch eine leichte Verbreiterung der ersten Sauerstoff-Koordinationsschale bei ca. 1,7 Å. Bei allen Proben gibt es leichte Variationen im Bereich der höheren Koordinationsschalen zwischen ca. 3,2 Å und 4,3 Å. Die WO_3 -artige Struktur bleibt jedoch erhalten.

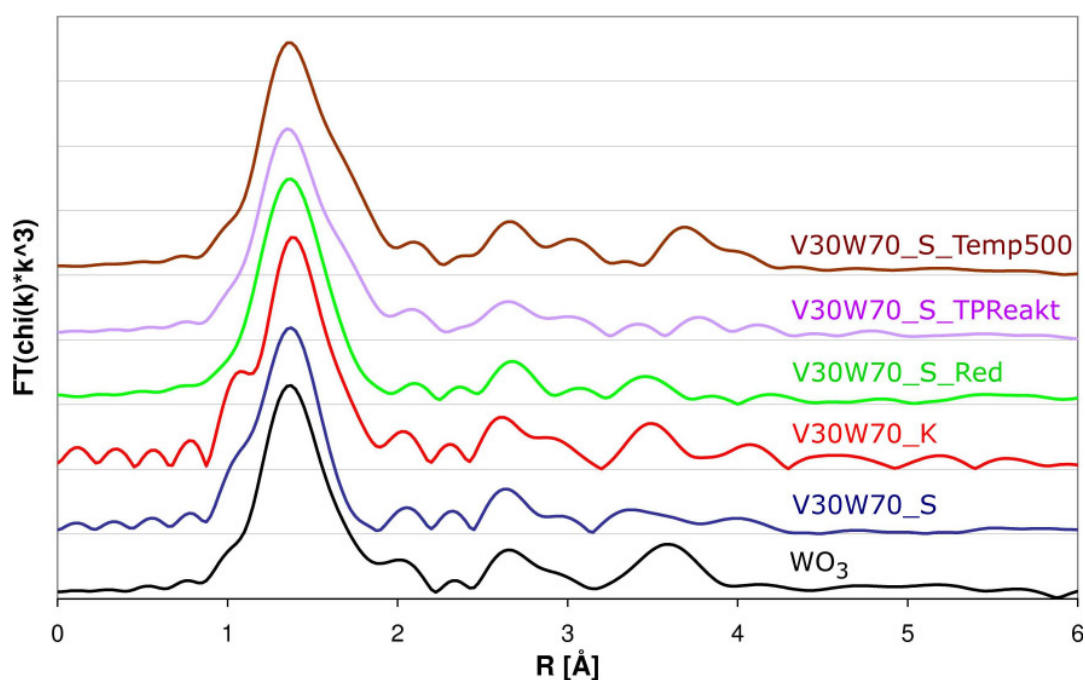


Abb. 67 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der Probe V30W70 sprühtrocknet, kristallisiert, reduziert, temperaturbehandelt und nach TPReaktion, zusätzlich Spektrum des WO_3 -Standards, W- L_{III} -Kante.

5.8.2 Molybdän-K-Kante

In Abb. 68 sind die *FT*-EXAFS-Spektren der Mo-K-Kante für die sprühgetrockneten Proben der Reihe Mo-W-O dargestellt. Die Probe Mo100_S besteht laut XRD-Analyse aus thermodynamisch stabilem, orthorhombischem MoO₃ und dient somit als Anhaltspunkt für die übrigen Spektren. Die erste Koordinationssphäre besteht bei orthorhombischem MoO₃ aufgrund der starken Unregelmäßigkeit des Sauerstoffoktaeders aus zwei Peaks im *FT*-EXAFS-Spektrum, die zwischen 0,8 und 2,0 Å liegen. Zwischen 2,8 und 4,0 Å liegen die Maxima der zweiten Koordinationsschale bzw. die Mo-Mo-Streubeiträge, sowie weitere überlagerte Mo-O-Streubeiträge. Diese Werte und auch die charakteristischen Höhen der Maxima entsprechen der Literatur [158, 161, 163, 164].

Schon die Probe Mo90W10_S zeigt deutliche Abweichungen von der Struktur des orthorhombischen MoO₃. Die XRD-Phasenanalyse belegt relativ große Anteile an monoklinem MoO₃ und orthorhombischem Mo_{0,6}W_{0,4}O₃. Im *FT*-EXAFS-Spektrum sind diese Strukturanteile überlagert. Schon ab einem Wolframgehalt von 30 % bei der Probe Mo70W30_S zeigt sich der typische Aufbau von WO₃-verwandten Strukturen mit regelmäßigerem Oktaederaufbau, in diesem Fall sind dies orthorhombisches Mo_{0,6}W_{0,4}O₃ und monoklines MoO₃. Bei höheren Wolframgehalten ist das Molybdän auf Wolframplätzen verteilt und übernimmt dessen Oktaederkoordination. Die Ähnlichkeit mit den *FT*-EXAFS-Spektren der W-L_{III}-Kante der WO₃-Strukturen ist gut erkennbar, insbesondere die Form und Position des ersten Maximums und die starke Unterdrückung des Beitrags der höheren Koordinationssphären.

Die *FT*-EXAFS-Spektren der strukturell identischen kristallisierten Mischreihe Mo-W-O zeigen ein völlig analoges Bild (Abb. 69).

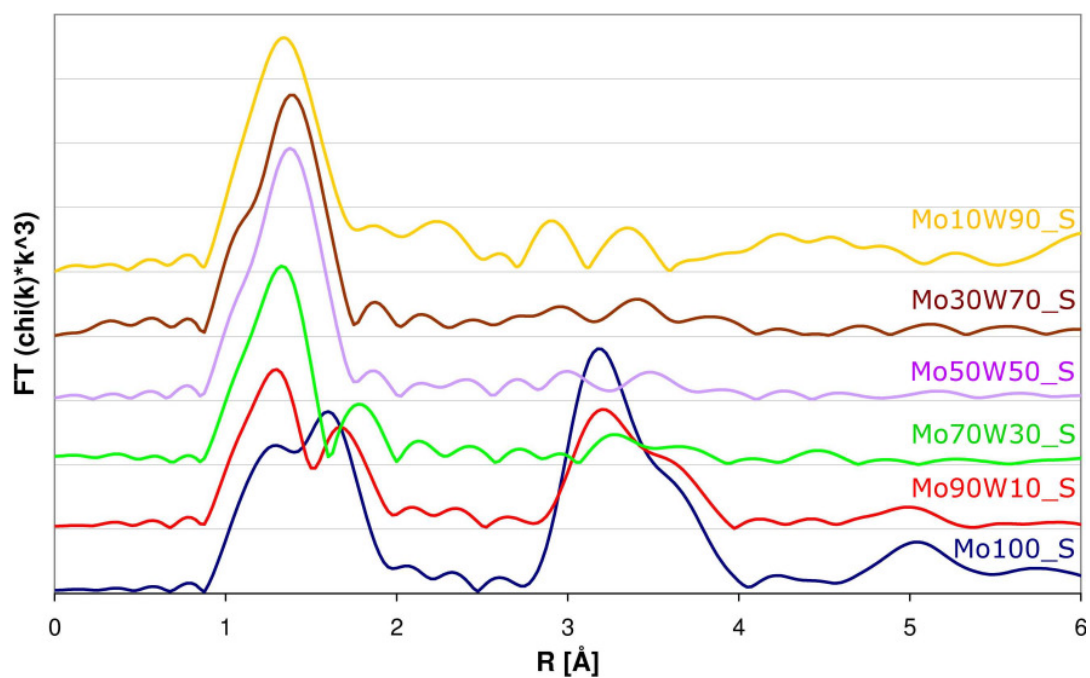


Abb. 68 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühtrockneten Proben der Mischreihe Mo-W-O, Mo-K-Kante.

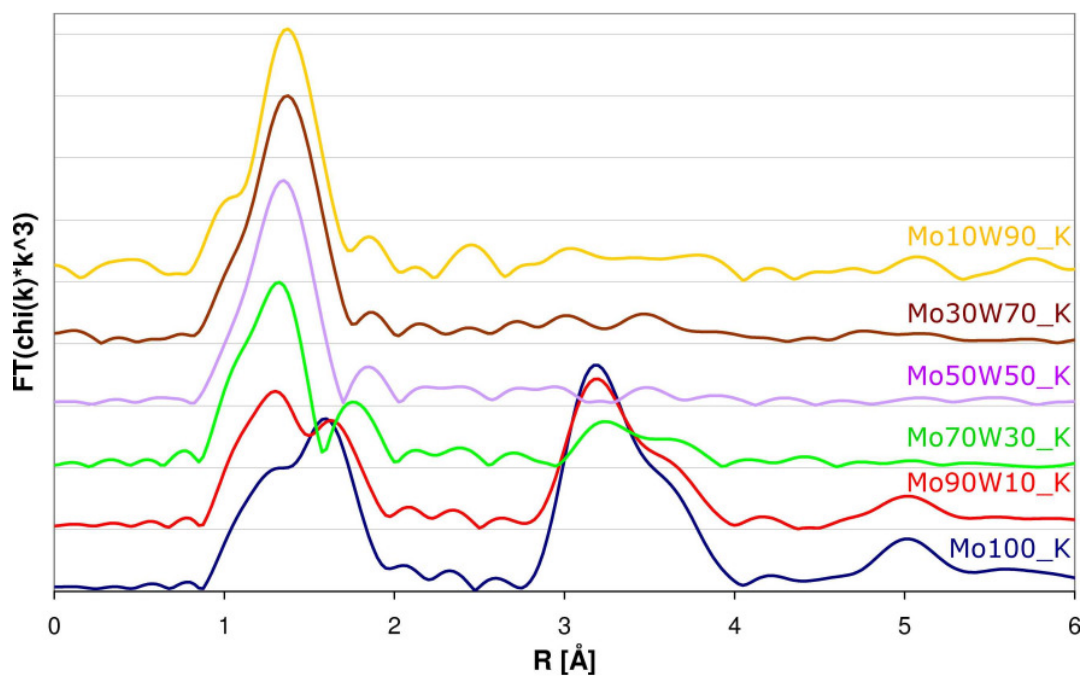


Abb. 69 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe Mo-W-O, Mo-K-Kante.

Abb. 70 und 71 zeigen die *FT*-EXAFS-Spektren der Mo-*K*-Kante für die sprühgetrockneten und kristallisierten Proben der Reihe Mo-W-O nach reduktiver Temperaturbehandlung unter Acrolein/Inertgas bei 400 °C.

Die Proben Mo100_S_Red und Mo100_K_Red bestehen teilweise oder vollständig aus monoklinem MoO₂. Die *FT*-EXAFS-Spektren zeigen ebenfalls die für monoklines MoO₂ typischen Maxima [164]. Die erste Koordinationsschale für die Mo-O-Streubeiträge befindet sich in den Diagrammen zwischen 1,2 und 1,8 Å. Das Maximum zwischen 1,8 und 2,6 Å steht für die zweite Koordinationsschale mit Mo-Mo-Streubeiträgen. Das große Maximum zwischen 2,8 und 3,8 Å enthält gemischte Beiträge aus Mo-O- und Mo-Mo-Streupfaden der weiter entfernten Schalen. Die Strukturinformation des Anteils an orthorhombischem MoO₃ im *FT*-EXAFS-Spektrum der Probe Mo100_S_Red wird durch die MoO₂-Struktur überdeckt. Die Proben Mo90W10_S_Red und Mo90W10_K_Red haben eine unterschiedliche Zusammensetzung. Dies spiegelt sich auch in den *FT*-EXAFS-Spektren wieder. Der hohe Anteil an MoO₂ von über 50 % in der kristallisierten Variante zeigt sich auch als dominierende Struktur im Spektrum (siehe Abb. 71). Bei der Probe Mo90W10_S_Red (siehe Abb. 70) überwiegt laut XRD-Analyse orthorhombisches MoO₃ neben monoklinem MoO₃ und monoklinem Mo₅O₁₄. Dies entspricht bis auf Mo₅O₁₄ fast der Zusammensetzung der Probe Mo90W10_S, weswegen auch die *FT*-EXAFS-Spektren sehr ähnlich sind (siehe Abb. 68 und 70). Bei den reduzierten Proben mit höherem Wolframgehalt kommen neben verschiedenen WO₃-Phasen lediglich WO₃-verwandte, genauer ReO₃-verwandte, Strukturen wie Mo₅O₁₄, Mo_{6,48}W_{2,52}O₂₅, Mo_{1,36}W_{12,64}O₄₁, Mo_{0,6}W_{0,4}O₃ vor. Diese sind durch gleichmäßigere Sauerstoff-Oktaeder mit W/Mo-O-Bindungslängen in der Größenordnung von monoklinem WO₃ charakterisiert. Die *FT*-EXAFS-Spektren dieser Proben zeigen dementsprechend relativ ähnliche Maxima für die erste Koordinationsschale. Die Proben Mo10W90_S_Red und Mo10W90_K wurden nicht gemessen.

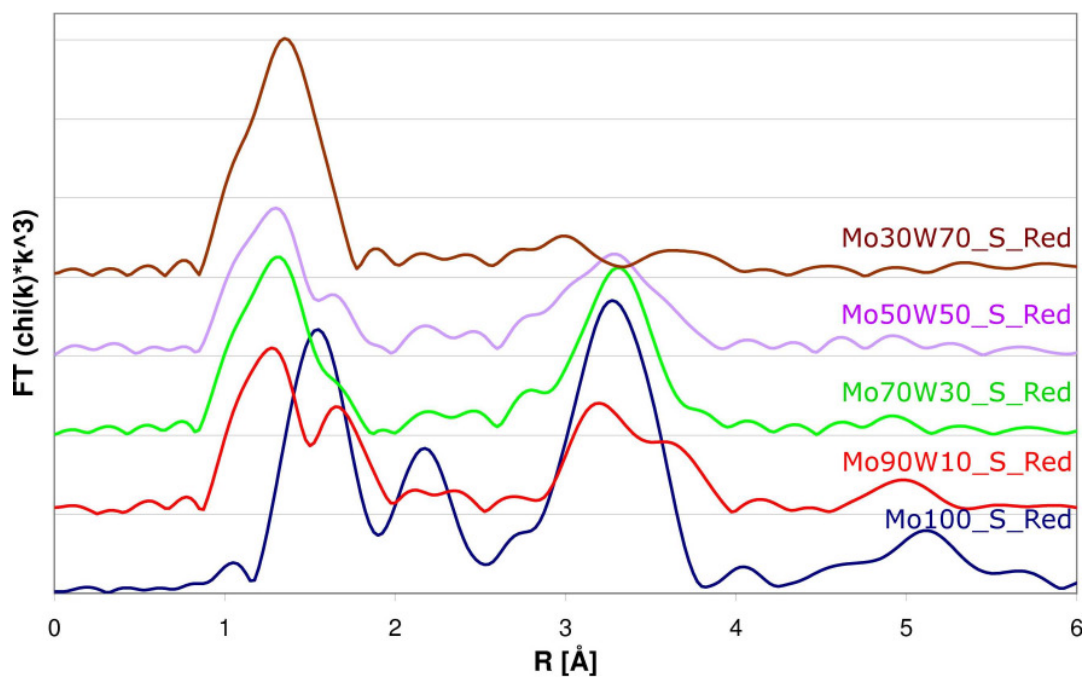


Abb. 70 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühtrockneten Proben der Mischreihe Mo-W-O nach reduktiver Temperaturbehandlung, Mo-K-Kante.

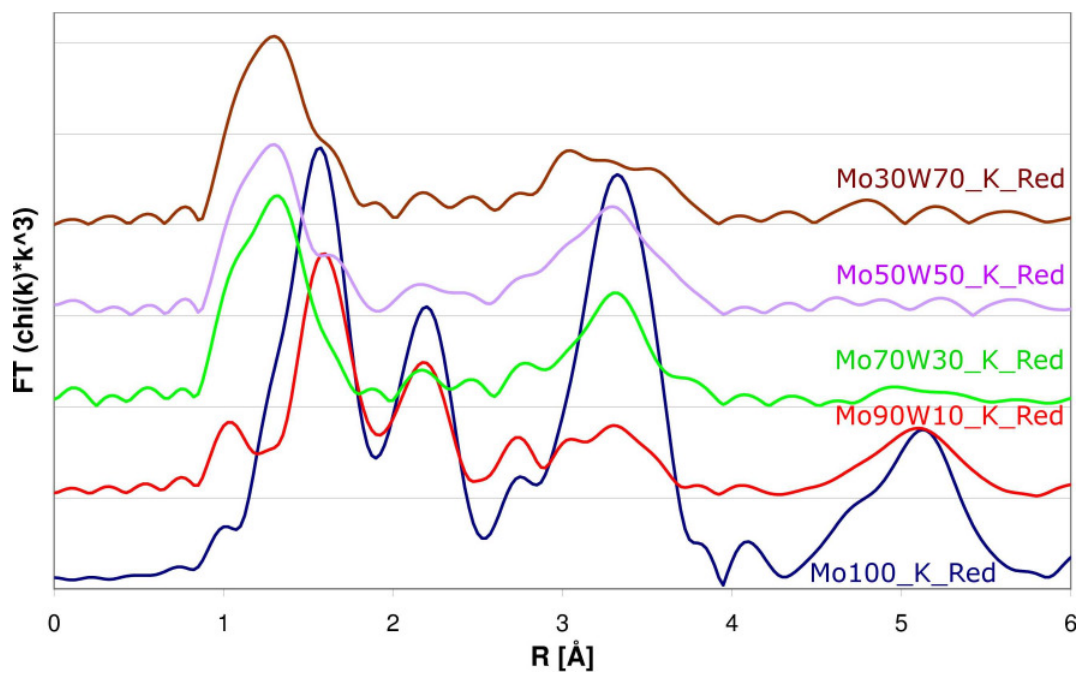


Abb. 71 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe Mo-W-O nach reduktiver Temperaturbehandlung, Mo-K-Kante.

5.8.3 Vanadium-K-Kante

Die *FT*-EXAFS-Spektren der V-K-Kante der sprühgetrockneten Proben der Mischreihe V-W-O sind in Abb. 72 dargestellt.

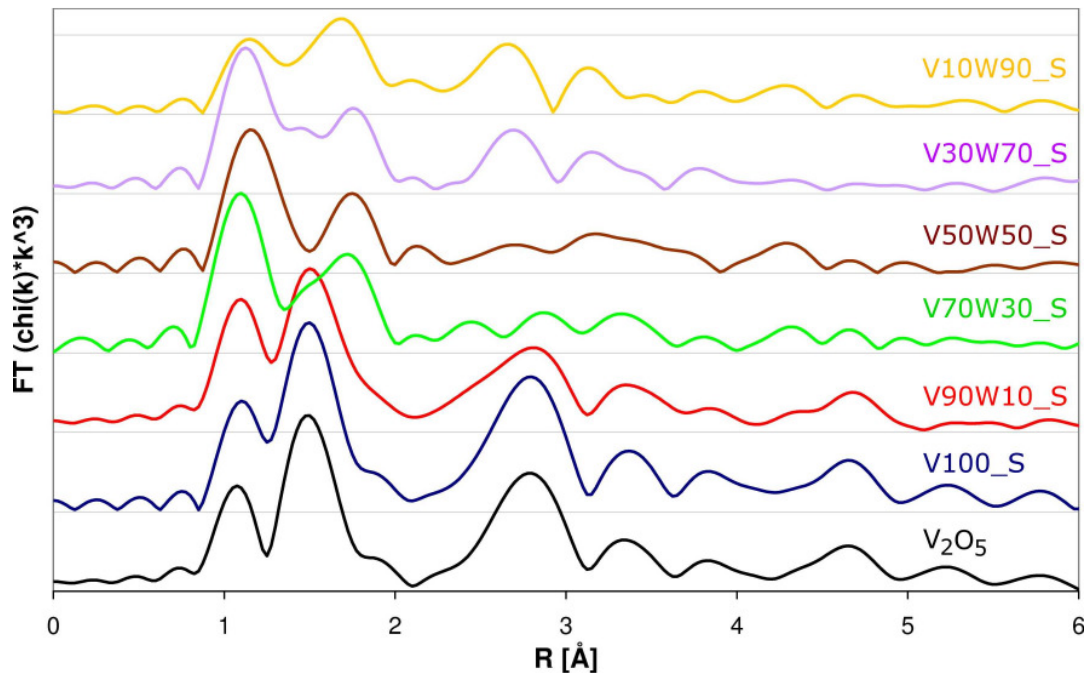


Abb. 72 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühgetrockneten Proben der Mischreihe V-W-O, zusätzlich V_2O_5 -Standard, V-K-Kante.

Die beiden Proben V100_S und V90W10_K bestehen laut der XRD-Analyse aus orthorhombischem V_2O_5 . Der Vergleich der *FT*-EXAFS-Spektren der V-K-Kante von diesen beiden Proben und der Vergleich mit dem Spektrum eines V_2O_5 -Standards (orthorhombisch, Raumgruppe $P m m n$) bestätigen das Ergebnis. Die Spektren sind identisch, bis auf eine leichte Verbreiterung der Maxima im Spektrum der Probe V90W10_S, was eventuell auf die feste Lösung der Wolfram-Ionen im V_2O_5 -Gitter und die damit verbundenen lokalen Verzerrungen zurückzuführen ist. Die erste Sauerstoff-Koordinationsschale für die V_2O_5 -Struktur ausgehend vom Vanadium-Absorberatom befindet sich im *FT*-EXAFS-Spektrum zwischen etwa 0,8 und 2,1 Å. Diesem Abstand entsprechen die ersten fünf V-O-Streupfade. Das sechste Sauerstoffatom des Oktaeders ist allerdings viel weiter entfernt, der Oktaeder ist stark verzerrt, weswegen auch von einer quadratisch-pyramidalen Sauerstoff-Koordination der Vanadiumatome in dieser Struktur gesprochen werden kann. Der Streupfad zu diesem entfernten Sauerstoffatom befindet sich schon an der Flanke des zweiten Maximums im *FT*-

EXAFS-Spektrum (zwischen 2,1 und 3,2 Å), das sich neben dem Beitrag dieses Streupfades vor allem aus den V-V-Streupfaden und Beiträgen aus „multiple scattering“ zusammensetzt. Die Spektren von V₂O₅ befinden sich im Einklang mit der Literatur [165].

Von V70W30_S bis zu den Proben mit höheren Wolframgehalten treten abweichende Koordinationen der Vanadium-Ionen auf. Aus der XRD-Analyse gibt es keinen Hinweis auf die Vanadiumoxidstruktur in diesen röntgenamorphen Phasen. Eine Phasenanalyse lediglich anhand der EXAFS-Informationen ist angesichts der Vielzahl an in Frage kommenden Oxid- und Mischoxidstrukturen zu unsicher. Offensichtlich ist, dass Vanadium in diesen Proben zu einem großen Teil nicht mehr in Form des orthorhombischen V₂O₅ vorliegt. Das Spektrum der Probe V10W90_S ist wegen der schlechten Datenqualität durch zu hohe Absorption eventuell fehlerbehaftet.

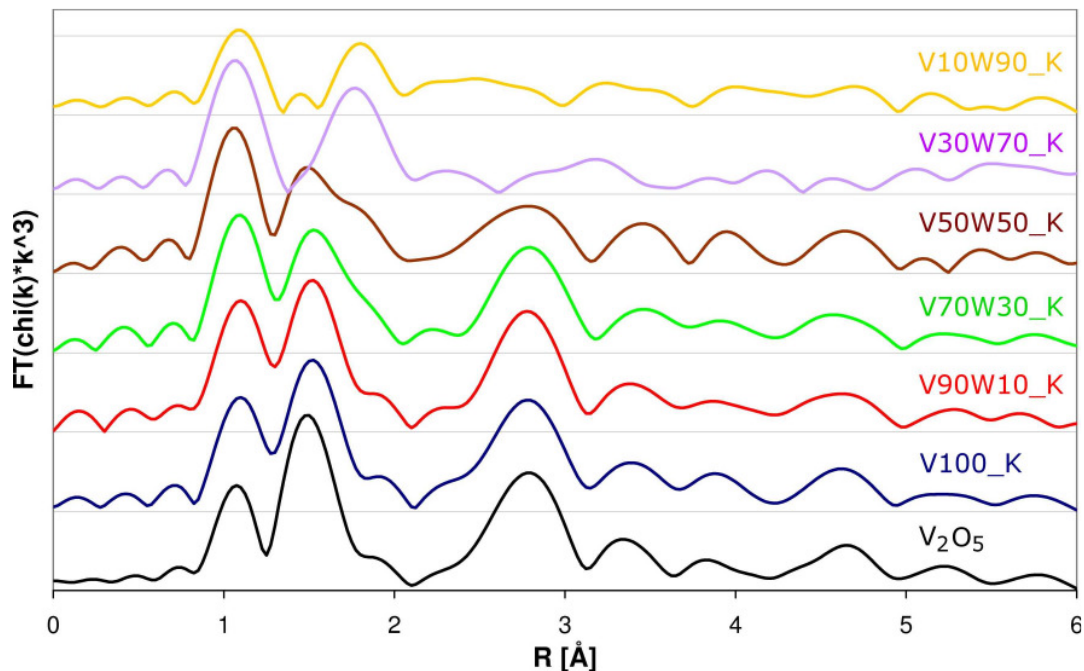


Abb. 73 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe V-W-O, zusätzlich V₂O₅-Standard, V-K-Kante.

Für die *FT*-EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe V-W-O (Abb. 73) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die sprühgetrockneten Proben. Das Spektrum der Probe V100_K deckt sich gut erkennbar mit dem des Standards aus orthorhombischem V₂O₅, jedoch besitzen alle weiteren Proben dieser Mischreihe abweichende Spektren. Probe V10W90_K ist wiederum möglicherweise fehlerbehaftet aufgrund der schlechten Datenqualität. Die im Vergleich zum V₂O₅-Spektrum relativ ähnlichen Abstände und Höhen der Maxima in den

Spektren von V100_K, V90W10_K, V70W30_K und V50W50_K deuten auf das Vorhandensein eines gewissen Anteils von V_2O_5 -ähnlichen Strukturen neben weiteren Vanadiumstrukturen hin. Dies ist auch in Einklang mit den Ergebnissen aus der XRD-Analyse. Erst bei den Proben V30W70_K und V10W90_K, bei denen auch mittels XRD keine Vanadiumoxidphasen mehr nachgewiesen werden können, ändert sich auch die in den FT-EXAFS-Spektren sichtbare Koordination der Vanadium-Ionen. Das Maximum bei ca. 1,5 Å hat sich stark zurück gebildet, während bei ca. 1,8 Å ein neues Maximum entstanden ist, was sich schon bei der Probe V70W30_K schwach herausgebildet hat. In diesem Abstand weisen auch die sprühtrockneten Proben mit höherem Wolframgehalt ab V70W30_S ein Maximum auf. Offensichtlich liegt für die Vanadium-Ionen in den Proben der Reihe V-W-O mit hohen Wolframgehalten generell eine andere Koordination vor als in orthorhombischem V_2O_5 . Die Zuordnung der neu auftretenden Maxima zu bestimmten Vanadiumoxid- oder Vanadium-Wolframoxidstrukturen ist aber zu unsicher.

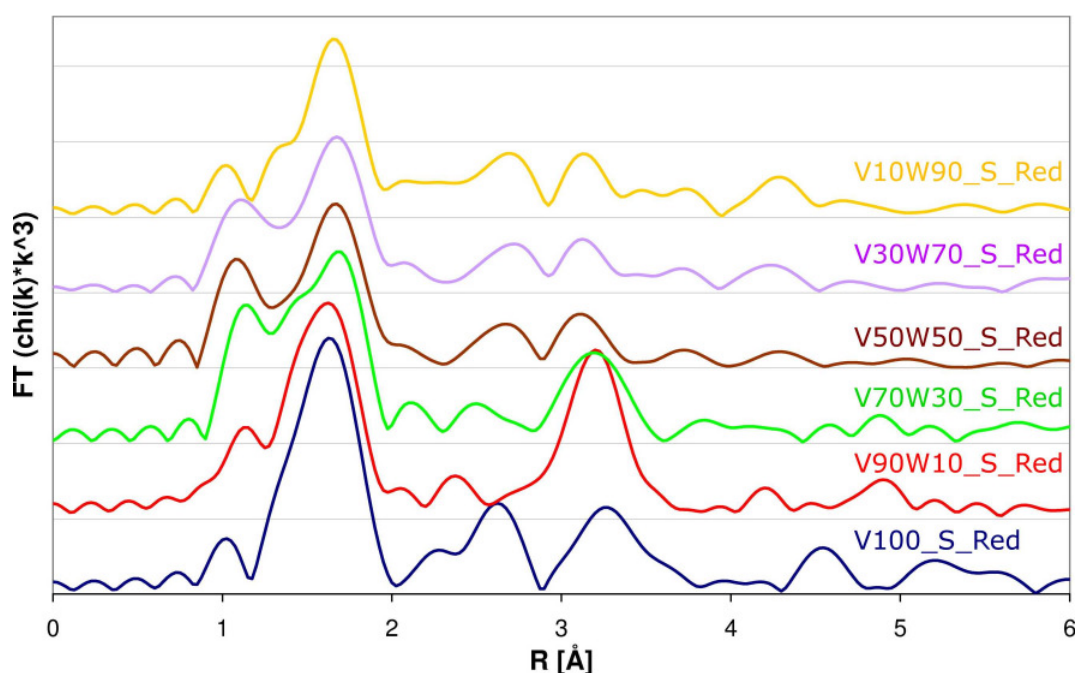


Abb. 74 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der sprühtrockneten Proben der Mischreihe V-W-O nach reduktiver Temperaturbehandlung, V-K-Kante.

Die Spektren der sprühtrockneten Katalysatoren der Reihe V-W-O, die der reduktiven Temperaturbehandlung unterzogen wurden, sind in Abb. 74 abgebildet. Probe V100_S_Red besteht laut XRD-Analyse aus 89 % kubischem V_2O_3 und 11 % tetragonalem VO_2 , Probe

V90W10_S_Red vollständig aus monoklinem VO_2 . Die *FT*-EXAFS-Spektren unterscheiden sich entsprechend. Die Spektren der Proben V70W30_S_Red, V50W50_S_Red und V30W70_S_Red zeigen jedoch eine auffallende Ähnlichkeit. Zudem unterscheiden sie sich von den Spektren der Proben „as prepared“. Dies bedeutet eine Änderung der Koordination der Vanadium-Ionen in den röntgenamorphen Proben dieser Reihe unter dem Einfluss der reduktiven Temperaturbehandlung. Verglichen mit der unveränderten Koordination der Wolfram-Ionen weist dies auf die entscheidende Aktivität der Vanadium-Ionen bei der Acroleinoxidation hin.

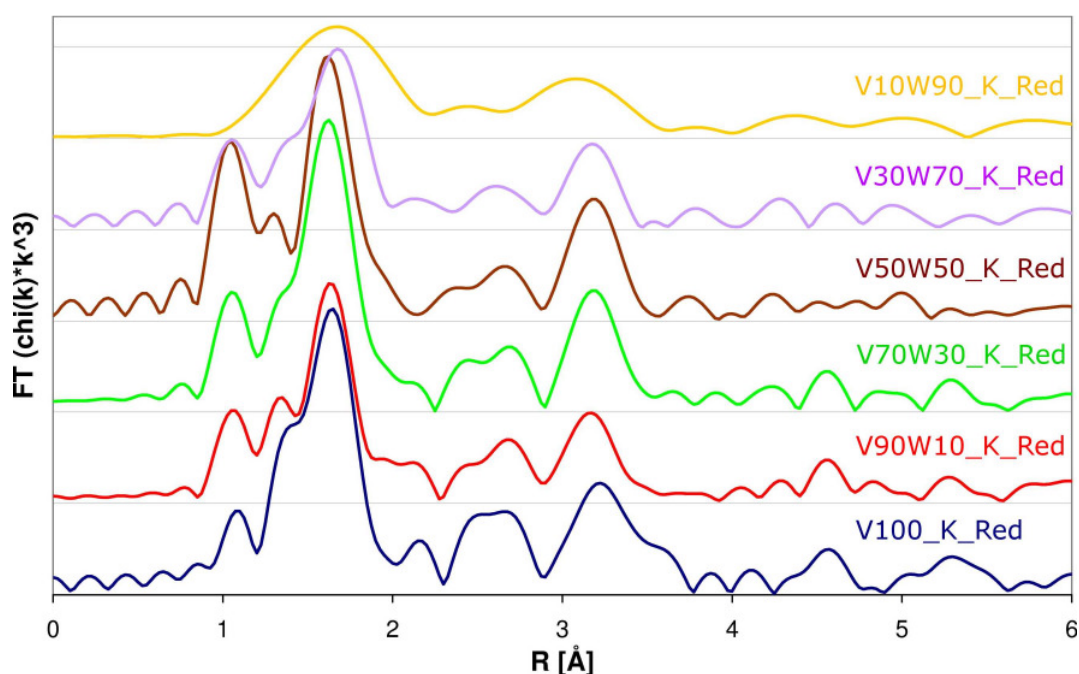


Abb. 75 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der kristallisierten Proben der Mischreihe V-W-O nach reduktiver Temperaturbehandlung, V-K-Kante.

Abb. 75 zeigt die *FT*-EXAFS-Spektren der reduzierten kristallisierten Proben dieser Reihe. Probe V100_K_Red besitzt nach der XRD-Analyse fast dieselbe Phasenzusammensetzung wie Probe V100_S_Red (siehe oben), die EXAFS-Spektren sind ebenfalls annähernd identisch. Auch Probe V90W10_K_Red hat eine ähnliche Zusammensetzung bestehend aus kubischem V_2O_3 , tetragonalem VO_2 und monoklinem WO_3 , im Gegensatz zu Probe V90W10_S_Red. Die Ähnlichkeit zwischen den *FT*-EXAFS-Spektren von V90W10_K_Red und V100_S_Red bzw. V100_K_Red unterstützt diese Aussage. Ebenso zeigen auch die

weiteren Spektren dieser Reihe bis auf V10W90_K_Red dieselben Charakteristika, was ebenfalls ein Vorliegen des Vanadiums in den reduzierten Vanadiumoxidphasen V_2O_3 und VO_2 vermuten lässt. Probe V10W90_K_Red ist stark fehlerbehaftet aufgrund schlechter Datenqualität.

Die Koordination der Vanadium-Ionen ist in den sprühgetrockneten Proben mit röntgenamorphen Phasen unterschiedlich zu derjenigen in den kristallisierten Proben gleicher Metallzusammensetzung. Auch nach der reduktiven Temperaturbehandlung sind die Koordinationen nicht einheitlich.

Ein Beispiel über die variable Vanadium-Koordination innerhalb von Proben mit derselben Metallzusammensetzung gibt Abb. 76 anhand der nach katalytischen Gesichtspunkten interessanten Proben der Zusammensetzung V30W70. Zum Vergleich ist das *FT*-EXAFS-Spektrum des V_2O_5 -Standards mit orthorhombischer Struktur abgebildet.

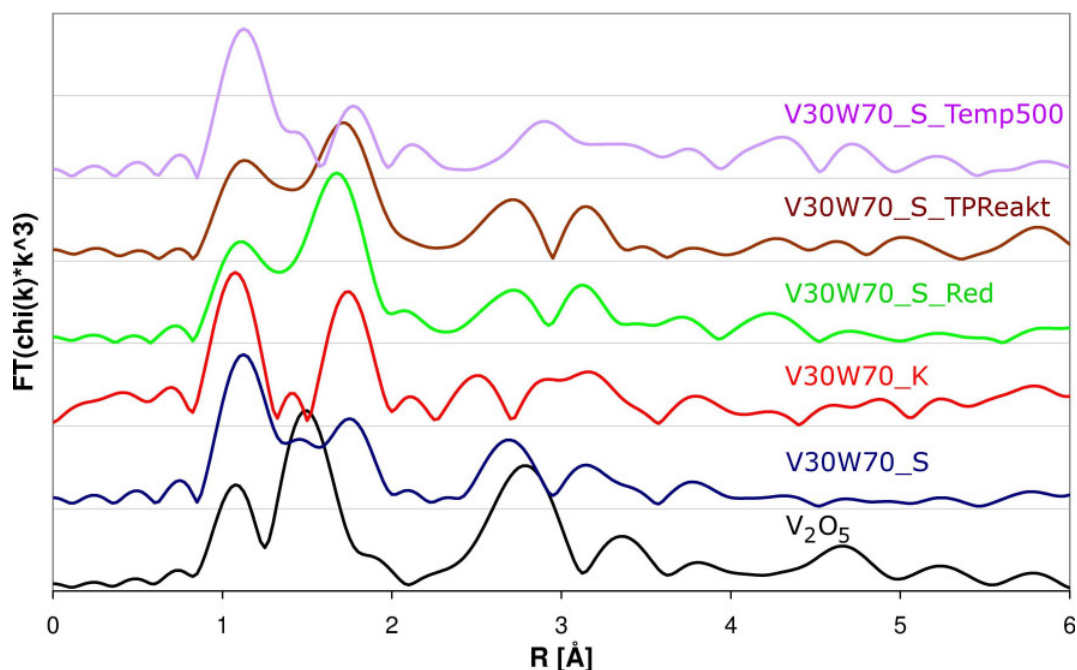


Abb. 76 k^3 -gewichtete, fouriertransformierte EXAFS-Spektren der Proben V30W70 sprühgetrocknet, kristallisiert, reduziert, temperaturbehandelt und nach TPReaktion, zusätzlich Spektrum des V_2O_5 -Standards, V-K-Kante.

Anhand eines einfachen Vergleichs der *FT*-EXAFS-Spektren lässt sich zwar das Vorhandensein von orthorhombischem V_2O_5 in den Proben nicht ausschließen, jedoch sind die Vanadium-Ionen zum größten Teil anders koordiniert als in V_2O_5 . Die beiden Proben

V30W70_S und V30W70_S_Temp500 weisen Ähnlichkeit in ihren Spektren auf. Die Lage der drei Maxima zwischen 0,9 und 2,0 Å ist identisch. Das Maximum zwischen 2,4 und 2,9 Å bei der Probe V30W70_S, welches vor allem V-V-Streubeiträgen entsprechen würde, ist allerdings bei der Probe V30W70_S_Temp500 in den Abstandsbereich 2,7 bis 3,2 Å verschoben. Die Spektren der Proben V30W70_S_Red und V30W70_S_TPReakt weisen eine relativ hohe Ähnlichkeit auf. Hier lässt sich von einer sehr ähnlichen Koordination des Vanadiums sprechen. Das bedeutet, dass das Vanadium sowohl unter den Bedingungen einer reinen Reduktion bei 400 °C als auch unter Reaktionsbedingungen bis etwa 480 °C eine von der Ausgangskonfiguration verschiedene Koordination annimmt, wahrscheinlich verbunden mit einer Reduktion der Vanadiumspezies.

Das Spektrum der Probe V30W70_K unterscheidet sich von dem der Probe V30W70_S. Zwar ist die Abfolge der Maxima gleich, die genauen Positionen und Größenverhältnisse weichen jedoch ab. Es gibt auch eine gewisse Übereinstimmung zwischen der Vanadium-Koordination von V30W70_K und den Proben V30W70_S_Red und V30W70_S_TPReakt. Die Hauptmaxima der ersten Sauerstoff-Koordinationsschale zwischen 0,9 und 2,0 Å haben ähnliche Positionen, die Größenverhältnisse weichen ab.